



МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЗОНЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ИХ СВЯЗУЮЩИХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ*

Кузнецова Ек.Л.

*ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный
исследовательский университет)», г. Москва, Россия*

АННОТАЦИЯ

В работе излагается метод определения плотности теплозащитных композиционных материалов (ТКМ) в зоне термического разложения (пиролиза) их связующих и плотности образованных при этом пиролизных газов. При моделировании сложных процессов теплопереноса в композиционных материалах, как правило, рассматривается отдельный материал, для которого в области пиролиза рассматривается ограниченное число компонентов, вступающих в химические реакции (в силу ограниченности знаний о химическом составе связующего композиционного материала). В данной работе при математическом моделировании теплопереноса в композиционных материалах в условиях высокотемпературного нагрева используется метод, который позволяет обходить сложную химическую кинетику в области разложения связующего и позволяет его применить, используя только известные для большинства композиционных материалов экспериментально определенные температуры и плотности начала и окончания разложения связующих, имеющих в паспорте каждого ТКМ. Для вывода закона изменения плотности ТКМ в зоне пиролиза рассматривается полная математическая модель теплопереноса в трех фазах – пористом коксовом остатке, зоне пиролиза и в незатронутым разложением материале.

Ключевые слова: наполнитель и связующее теплозащитного композиционного материала; пористый коксовый остаток; подвижная зона пиролиза; пиролизные газы; температуры и плотности начала и окончания пиролиза; теплопроводность

A METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE MASS DENSITY OF HEAT PROTECTIVE COMPOSITE MATERIALS IN THE DOMAIN OF THERMAL DESTRUCTION OF BINDING AGENTS UNDER HIGH TEMPERATURES

Kuznetsova Ekaterina L.

Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант РНФ №23-19-00680).

ABSTRACT

A method of determination of the mass density of heat protective composite materials in domains of the thermal destruction (i.e. pyrolysis) of their binding agents as well as the density of generated pyrolysis gases is proposed. The modelling of coupled heat and mass transfer processes in composite materials one consider usually one material with reduced number of structural constituents being reactants (since the insufficient information about the chemical composition of the bonding agent of the composite material). A new method for mathematical modelling of the heat and mass transfer in highly heated composites allows one to neglect the complex chemical kinetics in the binding destruction area and uses only the temperatures and mass densities of start and finish of binding agents pyrolysis that could be obtained experimentally for most known materials. Such data is usually available from technical passports of any certified composite material. A full mathematical model of heat transfer that considers three phases, i.e. the porous carbon residue, the pyrolysis zone, and the initial undegraded composite material is used here to obtain the law of the mass density evolution of the composite in the thermal destruction area.

Keywords: heat protective composite materials; fillers; binding agents; porous carbon residue; moving pyrolysis area; pyrolyse gases; temperatures of start and finish of pyrolysis; heat conduction

ВВЕДЕНИЕ

Проектирование систем тепловой защиты скоростных и гиперзвуковых летательных аппаратов (ЛА) сопровождается математическим моделированием сложных физико-химических процессов внутри теплозащитных композиционных материалов (ТКМ), имеющих место при высоких температурах, в частности при фазовых превращениях (пиролизе) связующих ТКМ с образованием пористого коксового остатка и пиролизных газов, фильтрующихся через пористый остаток и вдувающихся в высокотемпературный газодинамический пограничный слой.

Разложение связующего ТКМ происходит в узкой зоне (зоне пиролиза), продвигающейся вглубь ТКМ со скоростью, определяемой разностью тепловых потоков, подводимых к этой зоне и отводимых от нее, для чего необходимо определять нестационарное температурное поле, как в пористом коксовом остатке, так и в исходной фазе. Кроме этого, для определения массы пиролизных газов, генерируемых в этой зоне, необходимо знать плотность ТКМ в зоне пиролиза, изменяющейся от плотности коксового остатка до плотности незатронутого разложением связующего ТКМ.

Определение плотностей ТКМ и пиролизных газов на основе анализа химической кинетики возможно для отдельного ТКМ, так как необходимо знать значительное число термохимических констант, определяемых экспериментально [1]. Такую методику невозможно распространить на другие ТКМ [2,3]. Поэтому в данной работе предложен новый метод определения плотностей ТКМ и пиролизных газов в зоне пиролиза на основе известных для каждого ТКМ паспортных данных о температурах и плотностях начала и окончания разложения связующих ТКМ [4].

Предлагаемый подход обходит трудно формализуемую химическую кинетику разложения связующих ТКМ и, следовательно, этот подход можно распространить на большинство ТКМ [5-9].

1. ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

При термическом разложении связующих теплозащитных композиционных материалов (ТКМ) изменение массы, а следовательно, и плотности $\rho(t)$ ТКМ пропорционально массе (плотности) [1], а поскольку область пиролиза движется вглубь ТКМ, то плотность зависит и от пространственной переменной $x(t)$, то есть $\rho = \rho(x(t))$,

$$\frac{d\rho(x(t))}{dt} = \rho(x(t)) \frac{E}{RT(x)}, \quad x \in [x_a(t), x_b(t)], \quad (1)$$

где $x_a(t)$, $x_b(t)$ – координаты окончания и начала зоны разложения связующего ТКМ, E – энергия активации, R – газовая постоянная смеси пиролизных газов, $T(x)$ – распределение температур зоны пиролиза.

Предположим, что все точки зоны пиролиза, включая ее границы движутся с одинаковой скоростью $\dot{x}(t)$, и для определения этой скорости подвижная зона заменяется подвижной средней границей этой зоны $x^* = (x_a + x_b)/2$ и средней температурой, определяемой по T_a окончания и T_b – начала разложения $T^* = (T_a + T_b)/2$. После этого для определения скорости $\dot{x}(t)$ можно применить условие Стефана [5]

$$\lambda_a \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=x_a} - \lambda_b \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=x_b} = \dot{m}(t) Q^*, \quad (2)$$

где $\dot{m}(t) = \rho_b \dot{x}(t)$ – массовая скорость разложения связующего ТКМ, Q^* – тепловой эффект эндотермических реакций термического разложения связующего.

Интегрируя уравнение (1), получим

$$\rho(x(t)) = A \exp\left[\left(\frac{B}{T(x)}\right)t\right], \quad x \in [x_a(t), x_b(t)], \quad (3)$$

где A – постоянная интегрирования, $B = E/R$.

Для определения A и B используем температуры и плотности окончания и начала разложения связующих ТКМ $\rho_a = A \exp\left[\left(\frac{B}{T_a}\right)t_a\right]$, $\rho_b = A \exp\left[\left(\frac{B}{T_b}\right)t_b\right]$.

Отсюда находим

$$B = \ln \left(\frac{\rho_a}{\rho_b} \right)^{\frac{T_a T_b}{(T_b t_a - T_a t_b)}}, \quad (4)$$

$$A = \rho_b \left(\frac{\rho_a}{\rho_b} \right)^{-\frac{T_a t_b}{(T_b t_a - T_a t_b)}}. \quad (5)$$

Подставляя A и B (3), получаем искомый закон изменения плотности ТКМ в зоне пиролиза

$$\rho(x(t)) = \rho_b \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_b} \right)^{T_a \left(\frac{T_b}{T(x)} x(t) - x_b \right) / (T_b x_a - T_a x_b)}. \quad (6)$$

Чтобы воспользоваться формулой (6), необходимо определить распределение температуры $T(x)$ в зоне пиролиза, все точки которой движутся с одной и той же скоростью $\dot{x}(t)$, то есть распределение температур в зоне пиролиза в фиксированный момент времени является стационарным, определяемым из решения задачи

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\rho c_p \dot{x}}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\dot{\rho} Q^*}{\lambda}, \quad x \in [x_a(t), x_b(t)]; \quad (7)$$

$$T(x_a) = T_a, \quad x = x_a(t); \quad (8)$$

$$T(x_b) = T_b, \quad x = x_b(t). \quad (9)$$

Решением задачи (7)-(9) будет функция

$$T(x) = T_b - \frac{\dot{\rho} Q^*}{\rho c_p \dot{x}} (x_b - x) + \left[(T_a - T_b) + \frac{\dot{\rho} Q^* (x_b - x_a)}{\rho c_p \dot{x}} \right] \times \frac{1 - \exp\left(\frac{\dot{x}}{a}\right)(x_b - x)}{1 - \exp\left(\frac{\dot{x}}{a}\right)(x_b - x_a)}. \quad (10)$$

где $a = \lambda / c_p \rho$ – температуропроводность, λ – теплопроводность, c_p – теплоемкость в зоне пиролиза.

В (7) и (10) $\dot{\rho}(t)$ принимается пропорциональной $\dot{x}(t)$

$$\dot{\rho}(t) = \frac{\rho_b - \rho_a}{x_b - x_a} \dot{x}(t).$$

Для определения массовой $\dot{m}(t)$ и линейной $\dot{x}(t)$ скоростей движения усредненной границы зоны пиролиза необходимо знать тепловой поток $\lambda_a \partial T / \partial x /_{x=x^*-0}$, подводимый к этой границе из области коксового остатка $x \in [0, x^* - 0]$ и отводимый от нее в материал первоначальной фазы $x \in [x^* + 0, l]$. Первый определяется из решения задачи теплопроводности в пористом коксовом остатке [5]

$$(c\rho)_a \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_a \frac{\partial T}{\partial x} \right) - (c\rho)_g \frac{\partial T}{\partial x}, \quad x \in [0, x^*], \quad t > 0; \quad (11)$$

$$T(0, t) = T_{w1}, \quad x = 0, \quad t > 0; \quad (12)$$

$$T(x^*, t) = T^*, \quad x = x^*, \quad t > 0; \quad (13)$$

$$T(x, 0) = T_0 = \text{const}, \quad x \in [0, x^*], \quad t = 0, \quad (14)$$

где индекс «g» относится к пиролизному газу.

Второй тепловой поток определяется из решения задачи [5]

$$(c\rho)_b \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_b \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad x \in [x^*, l], \quad t > 0; \quad (15)$$

$$T(x^*, t) = T^*, \quad x = x^*, \quad t > 0; \quad (16)$$

$$T(l, t) = T_{w2}, \quad x = l, \quad t > 0; \quad (17)$$

$$T(x,0) = T_0 = \text{const}, \quad x \in [x^*, l], \quad t = 0. \quad (18)$$

2. АНАЛИЗ ЧИСЛЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выражения (6) и (10) определяют плотность и температуру в зоне пиролиза ТКМ. Для определения скорости $\dot{x}(t)$ зоны пиролиза, входящей в выражение (10), из условия Стефана (2), необходимо знать распределение температур в пористом коксовом остатке $x \in [0; x_a]$ и в области, незатронутой разложением $x \in [x_b, l]$, где l – толщина ТКМ, определяемых из решения задачи (11)-(18). Распределения температур и плотностей в трех фазах представлены на рис.1.

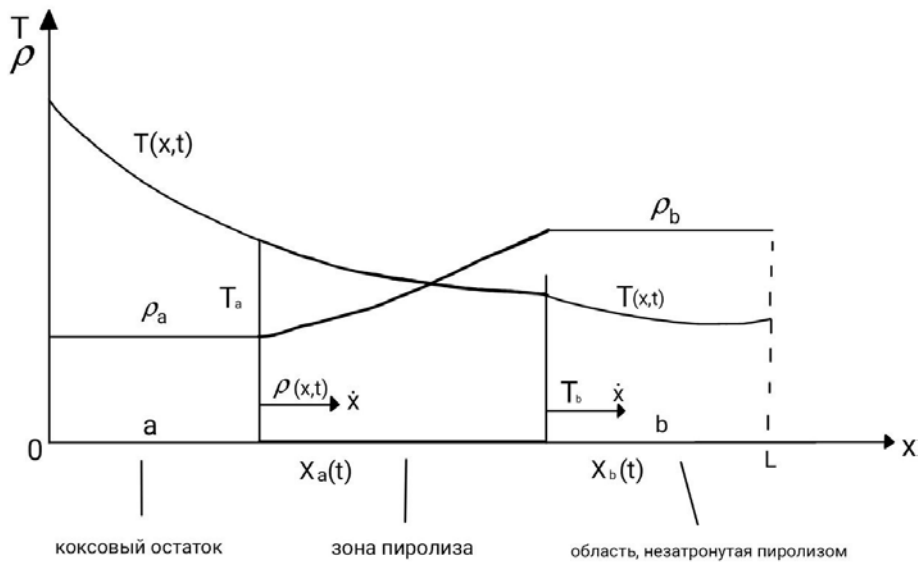


Рис.1. Распределение плотности и температуры в трех фазах ТКМ.

Для расчетов температуры и плотности ТКМ в зоне пиролиза приняты следующие входные данные: $T_a = 1000 \text{ K}$, $T_b = 500 \text{ K}$, $\rho_a = 1100 \text{ kg/m}^3$, $\rho_b = 1400 \text{ kg/m}^3$, $x_b = 0,004 \text{ m}$, $x_a = 0,002 \text{ m}$, $\dot{x} = 0,00012 \text{ m/s}$, $Q^* = 800 \text{ J/kg}$, $a = 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $\lambda = 0,1 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, $l = 0,01 \text{ m}$.

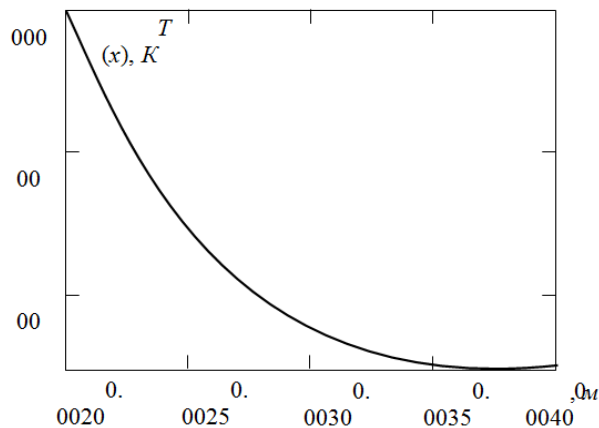


Рис.2. Распределение температуры в зоне пиролиза ТКМ.

На рис.2 представлена зависимость $T(x)$ в зоне пиролиза ТКМ, полученная с помощью выражения (10). Значительный прогиб профиля температуры (большое значение второй производной $d^2T/dx^2 > 0$) объясняется большим значением теплоты эндотермических реакций Q^* в зоне пиролиза.

На рис.3 представлены распределения плотности ТКМ $\rho(x)$ и распределение плотности пиролизных газов $\rho_g(x)$

$$\rho_g = \rho_b - \rho(x), \quad (19)$$

где $\rho(x)$ определяется по формуле (6).

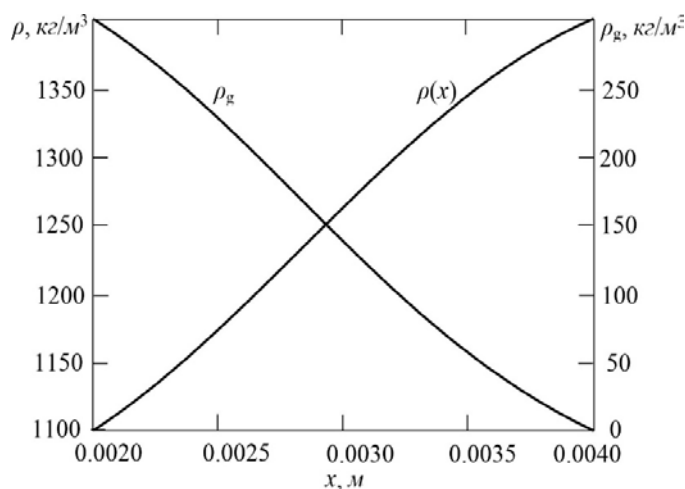


Рис.3. Распределение плотности $\rho(x)$ ТКМ и пиролизных газов ρ_g в зоне пиролиза.

Интересно отметить, что в точках начала и окончания разложения связующих ТКМ изменение плотности происходит не асимптотически, а скачком, то есть производные $d\rho/dx|_{x=x_a} > 0$ и $d\rho/dx|_{x=x_b} > 0$, что является неожиданным результатом.

С помощью выражения (19) можно определить плотность ρ_{g0} и давление p_{g0} торможения в зоне пиролиза

$$\rho_{g0} = \int_{x_a}^{x_b} \rho_g(x) dx, \quad p_{g0} = \rho_{g0} R \bar{T}, \quad (20)$$

где \bar{T} – усредненная температура в зоне пиролиза.

Выражения (20) используются в качестве граничного условия в задаче фильтрации газовой компоненты через пористый коксовый остаток.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый закон термического разложения связующих теплозащитных композиционных материалов (ТКМ) на основе имеющихся паспортных данных для каждого ТКМ, о температурах и плотностях начала и окончания разложения связующих ТКМ. Закон обходит трудно формализуемую химическую кинетику разложения связующих ТКМ и поэтому пригоден для

моделирования тепломассопереноса при проектировании большинства ТКМ. Распределение плотностей ТКМ и газовой компоненты в зоне пиролиза не являются линейными, принимаемыми при проектировании ТКМ, а имеют точки перегиба, разделяющие вогнутости и выпуклости профилей плотностей, хотя температура монотонно падает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лушпа А.И. *Основы химической термодинамики и кинетики химических реакций*. – М.: Машиностроение, 1984. – 240с.
2. Формалев В.Ф. *Моделирование тепломассопереноса теплозащитных композиционных материалов на основе универсального закона разложения связующих* // Теплофизика высоких температур. – 2020. – Т.58. – №3. – С.412-418.
3. Формалев В.Ф., Колесник С.А., Кузнецова Е.Л., Рабинский Л.Н. *Тепломассоперенос в теплозащитных композиционных материалах в условиях высокотемпературного нагружения* // Теплофизика высоких температур. – 2016. – Т.54. – №3. – С.415-422.
4. Бушуев Ю.Г., Персин М.Н., Соколов В.А. *Углерод-углеродные композиционные материалы. Справочник*. – М.: Металлургия, 1994.
5. Формалев В.Ф., Рабинский Л.Н. *О задаче типа Стефана с двумя нестационарно подвижными границами фазовых превращений* // Изв. РАН. Энергетика. – 2014. – №4. – С.74-81.
6. Чернышов А.Д. *Решение двухфазовой задачи Стефана с внутренним источником и задач теплопроводности методом быстрых разложений* // Инженерно-физический журнал. – 2021. – Т.94. – №1. – С.101-120.
7. Формалев В.Ф., Колесник С.А., Кузнецова Е.Л. *Нестационарный теплоперенос в пластине с анизотропией общего вида при воздействии импульсных источников теплоты* // Теплофизика высоких температур. – 2017. – Т.55. – №5. – С.778-789.
8. Резник С.В., Михайловский К.В., Просунцов Н.В. *Тепломассообмен при газофазном осаждении карбида кремния в пористый углерод-углеродный композиционный материал тепловой защиты* // Инженерно-физический журнал. – 2017. – Т.90. – №2. – С.314-324.
9. Формалев В.Ф., Колесник С.А., Гарибян Б.А. *Теплоперенос с поглощением в анизотропной тепловой защите высокотемпературных изделий* // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2019. – №5. – С.35-49.

REFERENCES

1. Lushpa A.I. *Osnovy khimicheskoy termodinamiki i kinetiki khimicheskikh reaktsij [Basics of the chemical thermodynamics and kinetics of chemical reactions]*. Moskva, Mashinostroenie, 1984, 240 p.
2. Formalev V.F. *Modeling of heat and mass transfer in heat-shielding composite materials based on the universal law of binder decomposition*. High Temperature, 2020, Vol.58, No.3, Pp.386-392.
3. Formalev V.F., Kolesnik S.A., Kuznetsova Ek.L., Rabinskii L.N. *Heat and mass transfer in thermal protection composite materials upon high temperature loading*. High Temperature, 2016, Vol.54, No.3, Pp.390-396.

4. Bushuev YU.G., Persin M.N., Sokolov V.A. *Uglerod-uglerodnye kompozitsionnye materialy. Spravochnik [Carbon-Carbon Composite Materials: A Reference Book]*. Moskva, Metallurgiya, 1994.
5. Formalev V.F., Rabinskii L.N. *O zadache tipa Stefana s dvumya nestatsionarno podvizhnymi granitsami fazovykh prevrashhenij [About Stefan problem with two nonstationary moving phase transformation boundaries]*. Izvestiya RAN. Ehnergetika, 2014, No.4, Pp.74-81.
6. Chernyshov A.D. *Solution of the Stefan two-phase problem with an internal source and of heat conduction problems by the method of rapid expansions*. Journal of engineering physics and thermophysics, 2021, Vol.94, No.1, Pp.95-112.
7. Formalev V.F., Kolesnik S.A., Kuznetsova Ek.L. *Time-dependent heat transfer in a plate with anisotropy of general form under the action of pulsed heat sources*. High Temperature, 2017, Vol.55, No.5, Pp.761-766.
8. Reznik S.V., Mikhailovskii K.V., Prosuntsov P.V. *Heat and mass transfer in the chemical vapor deposition of Silicon Carbide in a porous Carbon-Carbon composite material for a heat shield*. Journal of engineering physics and thermophysics, 2017, Vol.90, No.2, Pp.291-300.
9. Formalev V.F., Kolesnik S.A., Garibyan B.A. *Heat Transfer with Absorption in Anisotropic Thermal Protection of High-Temperature Products*. Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences, 2019, No.5(86), Pp.35-49.

Поступила в редакцию 01 сентября 2023 года.

Сведения об авторе:

Кузнецова Екатерина Львовна – д.ф.-м.н., проф., ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва, Россия; e-mail: lareyna@mail.ru