

Из (III.4) и (III.5) следует, что характеристическая частота на нейтральной кривой и сама граница устойчивости получают поправку порядка K^2 ; при этом частота на границе устойчивости остается чисто мнимой. Таким образом, при горении пороха в отсутствие газового потока по его поверхности может распространяться волна малой амплитуды.

Поступила в редакцию
3/V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. О. И. Лейпунский. Докт. дисс., М., 1945.
2. В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
3. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 11, 12.
4. А. Г. Истратов, В. Б. Либрович. ПМТФ, 1964, 5.
5. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1965, 1.
6. Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1965, 4.
7. А. Ф. Беляев. Докл. АН СССР, 1939, 24, 3.
8. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1948, 11.
9. Дж. Г. Маркштейн. Нестационарное распространение пламени. М., «Мир», 1968.

УДК 533.2.6

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АБЛЯЦИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ

В. А. Шваб, В. А. Лошкарев
(Томск)

Для тепловой защиты от действия больших тепловых потоков используются системы, состоящие из аблирующего материала на основе высокополимерных соединений. Физические особенности абляционного разрушения защитных покрытий в основном исследовались в зависимости от скоростных, температурных и физико-химических характеристик набегающего потока, по которым определяются абляционная стойкость и унос массы [1, 2]. Основные вопросы структурных изменений в слое такого рода покрытий, имеющих место в обугленной зоне и области пиролиза, существенно влияющие на стойкость и тепломассообмен абляционных покрытий, еще мало исследованы.

В предлагаемой работе приводятся результаты исследования абляционного разрушения теплозащитного покрытия (ТЗП) из материалов, полученных на основе высокополимерных соединений. Проведенные эксперименты позволили, в частности, установить влияние на унос массы и теплозащитной характеристики аблирующего слоя структурных особенностей выгорающего слоя, давления газов в микропорах обугленного слоя и характера вероятных химических реакций.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились на двух экспериментальных стендах: 1 — при нормальных и несколько повышенных давлениях в высокотемпературных газовых потоках ($T_{\max} = 3500^\circ \text{K}$, $V_{\max} = 100 \text{ м/с}$); 2 — при

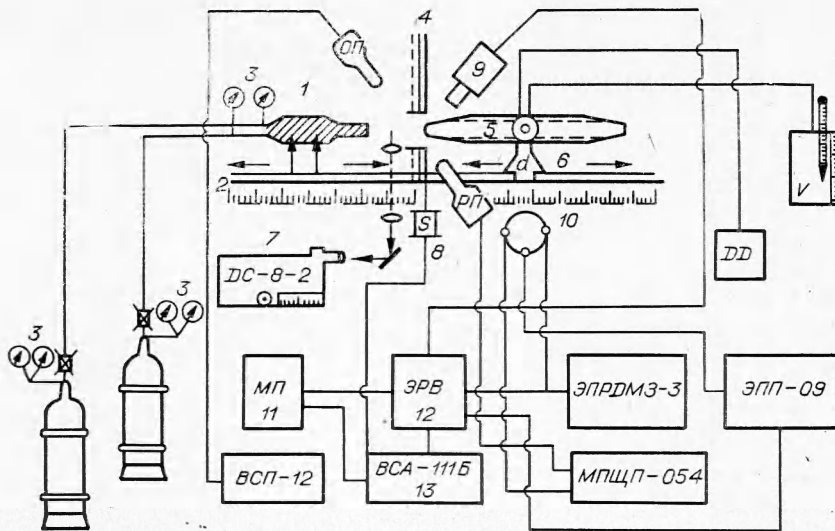


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования процессов абляции при атмосферном давлении.

высоких давлениях (30—100 атм, $T_{\max} = 2300^\circ \text{K}$, $V_{\max} = 350 \text{ м/с}$). На рис. 1 представлен один из них. Установка включает устройство для получения высокотемпературного потока i , свободно перемещающегося в плоскости монтажного стола 2, газораспределительных устройств 3, которыми регулируется струя пламени в нужном диапазоне скоростей и температур. Газовый поток, представляющий смесь кислорода с ацетиленом, прерывается мгновенно специально охлаждаемым устройством 4. Образцы исследуемого материала крепятся держателем 5, имеющим две степени свободы, позволяющие перемещать образец в плоскости газового потока. Температурные измерения проводились с привлечением термопарной и оптической техники. Материал вводился и выводился из газового потока автоматически через программное устройство 10, непосредственно связанное с электронным реле времени 12, подающим сигнал на пускатель 11, а через него на катушку соленоида 8 (автоматической шторки) и на программно-разворотный механизм 6. Питание последних осуществлялось через блок выпрямителя ВСА-111Б 13.

Эрозионно-абляционные характеристики исследовались с помощью высокоскоростной киносъемки 9. При этом наблюдение за образованием обугленного слоя, перемещением переднего фронта, массовым уносом, поведением пограничного слоя на образце сильно затруднены большой яркостью излучения газового потока.

Получение отчетливой картины возможно лишь при использовании специальной техники съемки, основными элементами которой являются подсвечивание потока мощным источником света и применение светофильтров. Для уменьшения яркости газового потока подбиралась комбинация красного и сине-зеленого светофильтров КС-10 и СЗС-10, выделявшая узкую область видимой части спектра на границе с инфракрасной. Подсвет и светофильтры, умеряя яркость потока, не заглушают его полностью. Поэтому на снимках можно видеть не только силуэт образца, но также и его поверхность, освещенную пламенем потока.

В условиях эксперимента для определения химического состава продуктов абляции исследуемого материала и продуктов взаимодействия аблирующих паров с набегающим потоком использовался спектрограф ДФС-8-2 7 с плоской дифракционной решеткой, работающий

в области спектра 200—1000 нм. Исследования проводились фотографическим и фотоэлектрическим спектральными методами. Картина перемещения переднего фронта поверхности, зона пиролиза, а также механизм разрушения обугленного слоя просматривались с использованием импульсных рентгеновских аппаратов с системой ослабляющих экранов. Последующая обработка кинограмм, рентгенограмм, спектрограмм и диаграммных лент автоматических потенциометров позволяет дать определенные рекомендации на абляционную стойкость теплозащитных покрытий в тех или иных условиях нагрева. Аналогичные исследования при высоких давлениях проводились на установке [3, 4] с замкнутым объемом, что позволило выявить механизм разрушения обугленных слоев также и в случае повышенных давлений.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Исследованию были подвергнуты аблирующие материалы на основе бутилкаучука и эпоксидной смолы с различным содержанием сажаемого наполнителя (20—30% по весу). На рис. 2 представлена зависимость интенсивности массового уноса от времени эксперимента при атмосферном давлении. Процесс разрушения покрытия представляет сугубо нестационарный процесс. В начальной стадии (зона I) наблюдается интенсивный унос, так как связующие компоненты в покрытии на основе бутилкаучука в силу присущих им качеств являются более

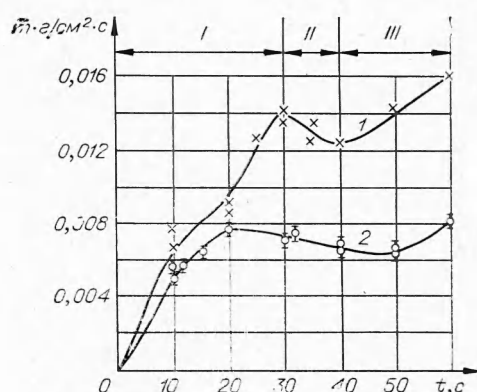


Рис. 2. Зависимость интенсивности массового уноса ТЗП на основе бутилкаучука от времени эксперимента при $T_{п}=2700$ (1) и 2400°K (2).

реакционноспособными, чем наполнительные. Реагируя с набегающим потоком, они уносятся быстрее, образуя обугленный слой. Зона II соответствует уменьшению интенсивности уноса за счет окислительных процессов и закупорки микропор обугленного слоя. Установлено [5], что в указанных режимах испытаний происходит закупорка микропор с образованием «мертвых зон», причем объем последних принимает самые различные формы. В результате прихода из зон разложения продуктов пиролиза в них происходит рост давления, который в конечном итоге приводит к разрыву корки обугленного слоя.

Скоростная киносъемка процессов, протекающих на поверхности, фиксирует в начальной стадии отдельные малые выбросы — «протуберанцы» в виде облачков, которые затем сносятся потоком. С увеличением времени эксперимента процесс малых выбросов приостанавливается вообще до наступления более интенсивного взрыва, в результате которого происходит полное растрескивание и разрушение обугленного слоя (зона III). Рентгеноскопический анализ показал, что до момента интенсивного уноса происходит частичный отрыв обугленного слоя от зоны разложения. Надо полагать, что закупорка происходит в результате «крекинг-процесса» окиси углерода в микропорах. Рост давления в «мертвых зонах», изменяя конфигурацию последних, приводит к структурному разрушению близлежащих микропор, забивая их осколками собственного разрушения.

На рис. 3—4 представлены результаты испытаний в камерах при высоких давлениях. При этом основное внимание было обращено на

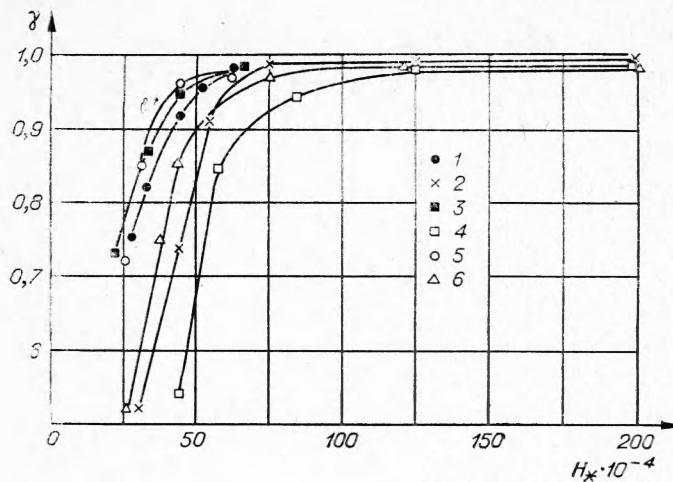


Рис. 3. Зависимость безразмерной скорости массового уноса от безразмерной полной энергии набегающего потока.
 1 — 34% сажи, 100 ат; 2 — 34% сажи, 50 ат; 3 — 35% сажи, 100 ат; 4 — 35% сажи, 50 ат; 5 — 20% сажи, 100 ат; 6 — 20% сажи, 50 ат.

механизм разрушения обугленного слоя как эффективного теплового экрана. Здесь обработка результатов проведена для случая зависимости безразмерной скорости массового уноса γ от безразмерной полной энергии набегающего газового потока H_*

$$\gamma = \frac{m_*}{m_{**}},$$

$$H_* = \left(\frac{Hg}{a^2} \right) = \frac{C_p}{kR} + \frac{1}{2} M^2,$$

где m_* — интенсивность массового уноса газообразных продуктов абляции; m_{**} — интенсивность массового уноса с учетом разрушения обугленного слоя; H — полная энергия газового потока; a — скорость звука; C_p — теплоемкость газовой смеси; R — универсальная газовая постоянная; M — число Маха; g — ускорение силы тяжести.

Из рис. 3 видно, что с увеличением H_* значение γ для покрытий на основе бутилкаучука стремится к своему предельному значению. Причем с увеличением давления характер кривых смещен в сторону меньших H_* . Отметим, что процесс коксообразования на поверхности высокополимеров, работающих в условиях повышенных давлений, значительно уступает случаю испытаний в нормальных условиях.

Несмотря на то, что с увеличением давления от 50 до 100 ат тепловая нагрузка увеличивается в 2 раза и, казалось бы, имеются все необходимые предпосылки для интенсивного роста обугленного слоя, однако процесс коксообразования из-за своеобразия механизма и физики разрушения не успевает подстроиться к интенсивному процессу разрушения. На рис. 4 представлена экспериментальная зависимость толщины обугленного каркаса Δ от скорости набегающего потока при разных давлениях (50—100 ат). С ростом скорости потока величина Δ падает за счет значительных касательных напряже-

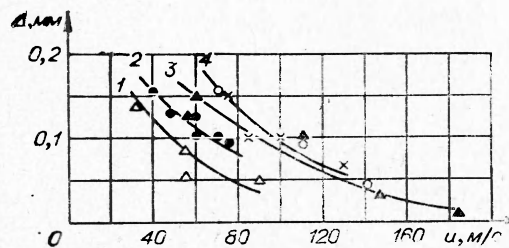


Рис. 4. Изменение толщины обугленного экрана ТЭП в камерах высокого давления от скорости набегающего потока ($T_{II} = 2300^\circ \text{K}$).
 1 — 20% сажи, 100 ат; 2 — 34% сажи, 100 ат; 3 — 20% сажи, 50 ат; 4 — 34% сажи, 50 ат.

ний, возникающих при обтекании модели, с последующим уносом.

В силу уменьшения толщины обугленного слоя большая часть теплового потока, падающего на аблирующую поверхность, идет на разложение непосредственно в зоне пиролиза, что, в свою очередь, вызывает увеличение скорости передвижения переднего фронта поверхности. При этом скорость абляции исследуемого материала в высокотемпературном газовом потоке в 3,5 раза выше, чем внутри камеры без воздействия потока.

Микроструктурное и рентгеноструктурное исследование среза обугленного слоя образцов непосредственно в камере и насадке после проведения опытов показало, что физика разрушения обугленного слоя образцов в камере идентична с физикой разрушения, рассмотренной выше. В то же время для образца в насадке наблюдается слабое равномерное растрескивание и выкрашивание, вызванное, по-видимому, влиянием давления и соответственно касательными напряжениями набегающего потока.

На рис. 5 представлена характерная картина разрушения аблирующего материала на основе бутылкаучука. Процесс закупорки микропор обугленного слоя приводит к вспучиванию слоя и последующему разрушению по схеме движение газа по микропорам обугленного слоя — закупорка последних в результате крекинг-процесса окиси углерода и образование «мертвых зон» — рост давления в «мертвых зонах» до величины, большей прочностных характеристик обугленного слоя, — непосредственные разрушения с выбросом газа через кратерообразные каналы и образование особого рельефа поверхности.

Более качественный анализ механического разрушения связан с исследованием механизма термической деструкции в зоне пиролиза и изучением поведения тонкой и пористой структур материала при скоростном кратковременном нагреве. Испытания такого рода были проведены на первой экспериментальной установке. На первом этапе испытаний проводилась качественная оценка влияния физико-химических процессов, протекающих в пограничном слое модели при высокотемпературном и высокоскоростном обтекании, на абляционную стойкость и унос. Здесь из набора целого ряда диффузионных термохимических

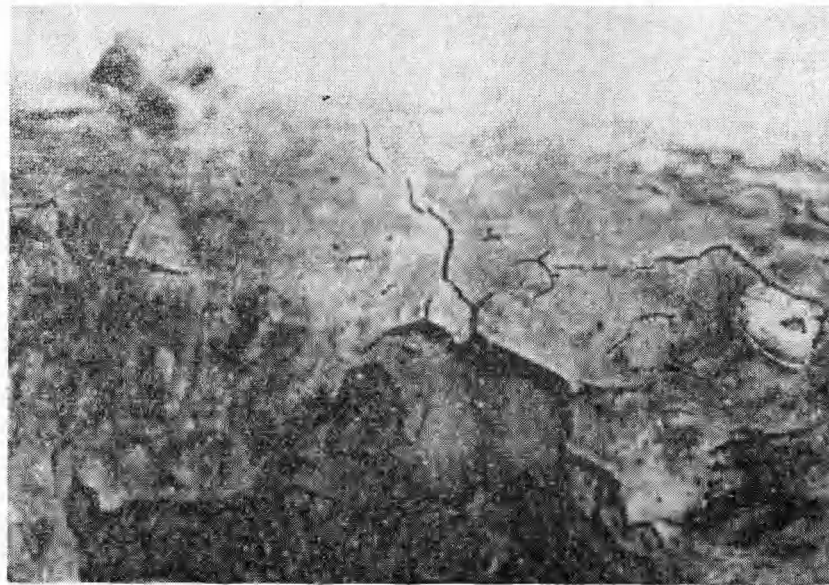
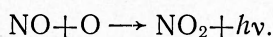


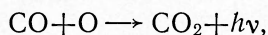
Рис. 5. Характерная картина разрушения аблирующего материала на основе бутылкаучука ($T_{\text{п}} = 2300^{\circ}\text{K}$, $p = 50$ ат).

процессов превалирующее влияние на стойкость и унос покрытий имеет процесс $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}$.

Так, при исследовании абляционной стойкости материала на основе эпоксидной смолы в пограничном слое модели наблюдается спектр с непрерывным континуумом излучения 4000—6000 Å, а также континуум на 3600—4000 Å. Излучение континуума 4000—6000 Å связано с реакцией

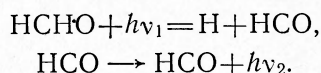


Высвечивание второго континуума можно отнести к реакции

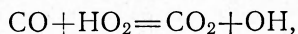


которая позволяет судить о наличии в пограничном слое свободного кислорода. При этом многочисленные узкие полосы CO и CO₂ обычно в значительной степени маскируются интенсивным непрерывным фоном и, как правило, не имеют кантов. Кондратьев [6] высказал предположение, что этот непрерывный спектр состоит в действительности из большого числа неразрешенных линий полосатого спектра, однако в настоящее время можно почти с полной уверенностью утверждать, что этот спектр является настоящим континуумом и, следовательно, связан с определенным химическим процессом, записанным выше.

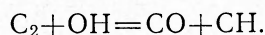
Для аблирующих покрытий на основе бутилкаучука в спектре наблюдается непрерывный континуум излучения в области 4740—5580 Å, наиболее сильный в области 5580—5670 Å. Кроме того, обнаружено появление полос радикала HCO (3065,5—3180 Å), формальдегида CH₂O (3164—3135 Å) и ацетальдегида CH₃CHO (3172,2—3177,5 Å). Появление полос радикала HCO связано с непосредственным присоединением молекулы O₂ к молекуле этилена, которая затем распадается с образованием HCO и перекиси водорода. Появление исследуемых полос можно, вообще говоря, приписать также еще двум молекулам, а именно CNO₂ и C·OH. Первая образуется в результате соединения CH с O₂; образование C·OH обязано столкновению радикалов CH и OH в самом ходе реакции в пограничном слое. В общем случае реакцию можно записать:



Возбуждение спектра OH в пограничном слое аблирующих тел на основе эпоксидной смолы и бутилкаучука происходит в результате реакции



а радикал CH образуется при реакции



Анализ газообразных продуктов распада покрытий в условиях абляции позволил вскрыть механизм процесса термической деструкции и проследить протекание характерных химических реакций в зоне абляции. На втором этапе проводилось исследование влияния внутренней структуры поверхностного слоя коксующегося покрытия на абляционную стойкость. Вопрос о структурообразовании был исследован с покрытием на основе бутилкаучука для двух составов, отличающихся по величине вводимого сажистого наполнителя.

Из материала вырезались образцы в виде «таблеток» 15×15×1 мм и «кубиков» 10×10×10 мм и прокаливались одну минуту в печи с графитовым нагревателем. Температуру до 1100° К измеряли хромель-ко-

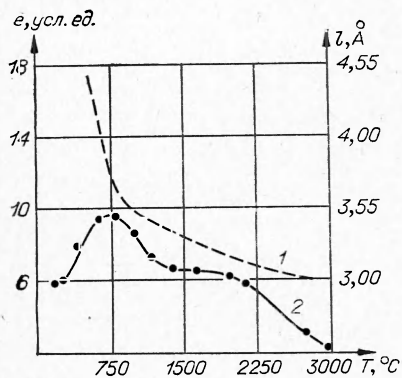


Рис. 6. Зависимость межслоевого расстояния (1) и ширины диффузного кольца (e) от температуры. 1 — межмолекулярное и межплоскостное расстояние; 2 — ширина диффузного кольца.

пелевыми термопарами; для более высоких температур использовали пирометр ОПИР-55. Структура исследовалась рентгеноструктурным методом [7]. Рентгенограммы прокаленных образцов материала снимали в цилиндрических камерах на фильтрованном излучении меди при напряжении 30 кВт и фотометрировали на микрофотометре МФ-4. На рис. 6 приведены основные результаты обработки микрофотограмм: изменение межслоевого расстояния в зависимости от температуры прокалки, ширины диффузного кольца, линии (002) в условных единицах и расстояния между атомными сетками в направлении оси C, рассчитанные по диаметру кольца (002). Результаты анализа рентгенограмм дают возможность проследить весь ход пре-

вращений в покрытии при скоростном нагреве.

На рентгенограмме исходного ТЗП имеется диффузное кольцо, свидетельствующее о наличии структуры «жидкостного» типа. Прогрев материала до 200—300° С вызывает его дальнейшую полимеризацию. Этим, по-видимому, можно объяснить некоторые уменьшения диффузности линий (см. рис. 6). На рентгенограммах образцов, прокаленных при 300—700° С, можно отчетливо наблюдать процесс деструкции и образование структуры кокса. Для рентгенограмм характерно наложение двух дифракционных картин — самого ТЗП и кокса. При низких температурах доминирует картина, характерная для материала, которая постепенно нарушается и к 600—700° С полностью исчезает.

Первое появление линии (002) наблюдается на рентгенограммах образцов, прокаленных до 300° С. Это говорит о том, что уже возникло некоторое количество взаимно ориентированных атомных сеток углерода. Увеличение ширины первичной линии на рентгенограммах, полученных от образцов, прокаленных при 300—700° С, объясняется тем, что на них одновременно фиксируются две слившиеся интерференции: диффузное кольцо материала и линия (002) полукокса. На рентгенограммах образцов, прокаленных при температурах выше 800° С, наблюдается дифракционная картина только одного кокса. С увеличением температуры прокаливания уменьшается ширина линий (002) и (100) и появляются линии (004) и (110). Одновременно увеличивается диаметр кольца (002). Это свидетельствует о продолжающемся росте атомных сеток, об увеличении размеров пакетов и улучшении их упорядоченности и одновременно об уменьшении межслоевого расстояния. Особенно интенсивно эти процессы проходят до 1200—1400° С, при которых можно считать формирование графитоподобной структуры завершенным.

Основываясь на результатах специальных спектральных и рентгеноструктурных исследований, можно предположить, что термокинетическая деструкция размыкает часть ароматических колец в отвердевших покрытиях с образованием легких продуктов. Одновременно возникают новые ароматические кольца, и в их образовании участвуют мостиковые метиленовые группы. В процессе деструкции большая часть углерода из метиленовых мостиков участвует в образовании графитоподобных структур, а не удаляется в виде газов. Образование последних в поверхностном слое аблирующего материала увеличивает его абляционную стойкость.

Результаты проведенных опытов показали, что с увеличением сажаемого наполнителя в покрытиях скорость образования графитоподоб-

ных структур увеличивается, при этом интенсивность массового уноса уменьшается, т. е. увеличивается абляционная стойкость. На рис. 7 представлена картина интенсивности массового уноса ТЗП на основе бутилкаучука с различным содержанием сажи от времени эксперимента в высокотемпературных и высокоскоростных газовых потоках.

Из сказанного выше отметим, что изменение физико-механических свойств и абляционной стойкости аблирующих материалов на основе высокополимеров в значительной степени определяется процессами структурообразования в поверхностном слое.

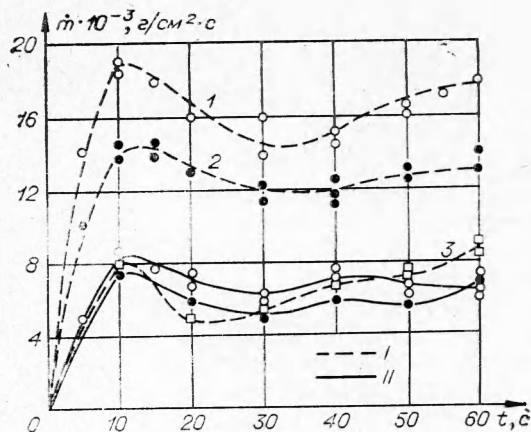


Рис. 7. Зависимость интенсивности массового уноса ТЗП на основе бутилкаучука (m) от времени эксперимента (t) при атмосферном давлении.

1 — $T_p = 2800^\circ \text{K}$; 2 — $T_p = 2400^\circ \text{K}$; 3 — $T_p = 1800^\circ \text{K}$.
I — состав с 20% сажистого наполнителя; II — состав с 35% сажистого наполнителя.

Поступила в редакцию
3/V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. S. J. Tick, G. R. Huson, R. Griesel. *S. Spacecraft*, 1965, 2, 3.
2. A. F. Mills, A. V. Gomez. *AIAA Paper*, 1970, 869, 11.
3. В. А. Лошкарев, Г. В. Кузнецов, А. А. Дворяшин. Матер. III конф. по математике и механике, т. II. Томск, 1973.
4. В. Н. Вилюнов, А. А. Дворяшин. *ФГВ*, 1971, 7, 1.
5. В. А. Лошкарев, В. А. Шваб. Матер. III конф. по математике и механике, т. II. Томск, 1973.
6. V. N. Kondratiev. *Zs Phys*, 1930, 63, 322.
7. Л. И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., 1961.

УДК 536.468+532.6

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НЕСТАЦИОНАРНОГО ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА РЕАГИРУЮЩИХ ТЕЛ С ПОТОКОМ НАГРЕТОГО ГАЗА

В. Е. Абалтусов, Г. Н. Исаков
(Томск)

Коксующиеся и углеграфитные материалы нашли широкое применение для тепловой защиты аппаратов, контактирующих с высокотемпературной газовой средой. Физическая картина разрушения сложных композиционных материалов не позволяет однозначно выбрать теоретическую модель, которая в достаточной мере описывала бы все процессы, происходящие при нестационарном нагреве, воспламенении и уносе (горении) теплозащитного материала.

Проведенные теоретические исследования [1] показали, что на скорость уноса теплозащитного материала существенное влияние ока-