

**Математические модели газофазных реагирующих химических потоков в
условиях превращения продуктов разложения**

Сидняев Н.И.

Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана,
105005, Москва, 2-я Бауманская, д.5, стр.1., Sidnyaev@yandex.ru

Аннотация: Theoretical models of the aerothermochemical interaction between the surface of the aircraft flow and dissociated air for the case of combustion and sublimation are presented. Gorenje The thermophysical properties and kinetic constants of thermoplastic materials have been studied over a wide temperature range. It is postulated that the destruction of heat-shielding materials is accompanied by the intensive formation of gaseous products, the molecular weight of which depends on the pressure and composition of the incoming flow. Due to the relatively low temperature of the collapsing surface and low thermal conductivity, thermal protective coatings accumulate a small amount of heat in the wall layer, which leads to almost the removal of the heated zone. It is noted that thermoplastics are polymers of linear structure with a degree of polymerization and have a high binding energy of the polymer chain. Crystallites are represented as amorphous fragments of oriented, tightly compressed macromolecules

Ключевые слова: модели, аэротермомеханика, химическая кинетика, сублимация, уравнение, гиперзвук.

Введение

Значительный интерес для аэрокосмической техники имеет теоретическое описание поведения теплозащитных материалов, что связано не только с тем, что покрытие сам по себе является конструкционным материалом, используемым при действии высоких температур, но также с образованием наружного слоя, например углеродистого кокса при пиролизе теплозащитного покрытия из термореактивного пластика. Вследствие этого в литературе появился ряд работ по окислению графита [1-5].

Гиперзвуковому ламинарному слою посвящены работы [4-7] для случая отсутствия массообмена, а также работы [1,2], где учитывались влияние массообмена и химических реакций.

Необходимо отметить, что в указанных работах произвольно рассматривали зону сублимации как область бесконечно малой толщины, а не как распределенный химический источник, протяженность которого в действительности зависит от интенсивности конвекции и диффузии так же, как и от интенсивности массопереноса. В большинстве работ [8-12] исследователи не использовали полной совокупности свойств переноса, которые являются функциями химического состава, при данных температуре и давлении, но, для упрощения математических преобразований, предполагалось, что числа Прандтля и Льюиса являются постоянными.

Наиболее полным теоретическим исследованием задачи об окислении и сублимации графита в широком диапазоне условий гиперзвукового обтекания и температур поверхности является исследование [1,2]. В этих работах представлены новые точные решения для химически реагирующего гиперзвукового ламинарного пограничного слоя с гомогенными и гетерогенными реакциями в условиях массопереноса, и выводятся новые универсальные формулы, выраженные через

соответствующие безразмерные комплексы, для теплового потока, потока массы и коэффициента трения. Разрушающими теплозащитными покрытиями считаются однородные полимерные материалы, типа полиэтилена, фторопласта, полиметилметакрилата (оргстекла) и т. д. Эти материалы обладают сравнительно низкой температурой разложения (~1000 К), отличными теплоизолирующими свойствами, что приводит к низкой глубине прогрева. Необходимо отметить, что внутри теплозащитного покрытия может существовать не одна, а несколько зон физико-химических превращений, последовательно переводящих ту или иную компоненту из одного состояния в другое. Так, например, состав газообразных продуктов термического разложения графита по мере их фильтрации в пористом материале может изменяться (рис. 1). Такой процесс сопровождается не только дополнительными тепловыми эффектами, но и осаждением на стенках пор твердого остатка в виде пиролитического углерода. В таких случаях рекомендуется использовать температуры физико-химических превращений, учитывая в каждом случае соответствующие физико-химические и тепловые эффекты. Тепловой эффект, а также масса выделившегося при физико-химическом превращении газа связаны с массой исходного материала (рис.1), находящегося в зоне тепломассопереноса. Другими словами, они должны определяться скоростью изменения изотермы в материале в направлении холодного слоя. Если обозначить координату этой изотермы индексом, то скорость ее изменения должна складываться из двух слагаемых: линейной скорости перемещения обтекаемой поверхности и соответственно всей системы координат (за счет поверхностного тепломассопереноса обтекаемой поверхности), а также скорости увеличения глубины прогрева. Под глубиной прогрева понимается расстояние от внешней поверхности до изотермы).

1. Полная система уравнений, описывающих движение сплошной среды

В самом общем случае движение среды описывается следующей системой уравнений:

уравнение неразрывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{V}) = 0 \quad (1)$$

уравнение изменения полной энергии

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(e + \frac{V^2}{2} \right) \right] + \operatorname{div} \left(\rho \vec{V} \left[e + \frac{V^2}{2} + \frac{p}{\rho} \right] \right) = \\ & = \rho (\vec{F} \cdot \vec{V}) + \frac{\partial (\vec{\sigma}_x \cdot \vec{V})}{\partial x} + \frac{\partial (\vec{\sigma}_y \cdot \vec{V})}{\partial y} + \frac{\partial (\vec{\sigma}_z \cdot \vec{V})}{\partial z} - \operatorname{div} \vec{q} \end{aligned} \quad (2)$$

уравнение переноса количества движения

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) \vec{V} = \vec{F} + \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \vec{p}_x}{\partial x} + \frac{\partial \vec{p}_y}{\partial y} + \frac{\partial \vec{p}_z}{\partial z} \right) \quad (3)$$

Если вместо векторов напряжений \vec{p}_x , \vec{p}_y , \vec{p}_z в уравнении (3) подставить их выражения через компоненты тензора напряжений и использовать закон трения Стокса, то можно получить уравнения

$$\begin{aligned}
\frac{\rho du}{dt} &= \rho X - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \left(2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} \operatorname{div} \vec{V} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \right]; \\
\frac{\rho dv}{dt} &= \rho Y - \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \left(2 \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{2}{3} \operatorname{div} \vec{V} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \right]; \\
\frac{\rho dw}{dt} &= \rho Z - \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(2 \frac{\partial w}{\partial z} - \frac{2}{3} \operatorname{div} \vec{V} \right) \right] + \\
&+ \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \right]
\end{aligned} \tag{4}$$

Система дифференциальных уравнений (4) носит название *уравнений Навье-Стокса*. Для идеальной среды $\mu = 0$, и из уравнений (4) получим

$$\begin{aligned}
\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} &= X - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x}; \\
\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} &= Y - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y}; \\
\frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} &= Z - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z}.
\end{aligned} \tag{5}$$

Уравнения (5) называются *уравнениями Эйлера*.

Система уравнений (1), (2), (3) содержит следующие неизвестные величины: плотность ρ , скорость \vec{V} , давление p и внутреннюю энергию e , зависящую от температуры среды. Таким образом, эта система будет неполной, так как число неизвестных функций на единицу больше числа уравнений. Чтобы получить замкнутую систему уравнений, необходимо иметь дополнительно еще одно уравнение. Это уравнение не может быть получено на основании законов механики, поэтому необходимо обратиться к законам термодинамики. Уравнение, определяющее связь между плотностью, давлением и температурой, т.е.

$$F(\rho, p, T) = 0, \tag{6}$$

называется *уравнением связи*. В качестве этого уравнения обычно используется *уравнение состояния среды* в виде

$$p = \frac{\rho RT}{m}, \tag{7}$$

Присоединяя к уравнениям неразрывности, переноса количества движения и переноса полной энергии уравнение состояния, будем иметь замкнутую систему уравнений.

Система уравнений (1), (2), (3), (6) в основном состоит из дифференциальных уравнений, решения которых содержат произвольные функции и произвольные постоянные. Чтобы достичь определенности в решении конкретных задач о движении сплошной среды, эту систему дополняют граничными и начальными условиями.

На практике газ является многокомпонентной реагирующей смесью, и одним из наиболее важных вопросов в задачах обтекания тел потоком газа является учет реальных физико-химических

превращений, происходящих в ударном слое. Поэтому система (1), (2), (3), (6) дополняется уравнением сохранения массовой концентрации компонента смеси газов:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho c_i) + \nabla(\rho \vec{V} c_i + \vec{J}_i) = (\dot{w}_{\text{о}i})_i, \quad (8)$$

В качестве примера рассматривается сверхзвуковое обтекание затупленного тела потоком углекислого газа с использованием различных моделей химической кинетики.

1.2. Гомогенные реакции

В химической кинетики принято записывать реакции в следующем виде:



где k_f и k_r – константы скоростей прямой и обратной реакций; A, B, C, D – исходные вещества и продукты реакции. В зависимости от условий может идти в основном либо прямая, либо обратная реакция, но в той или иной степени процесс всегда идет в обе стороны. В общем виде уравнение реакции можно записать в форме

$$\sum_j a_j X_j \begin{array}{c} \xrightarrow{\quad} \\ \xleftarrow{\quad} \end{array} \sum_j b_j X_j, \quad (10)$$

где сумма берется по всем компонентам, входящим в реакцию. Коэффициенты a_j и b_j (стехиометрические коэффициенты реакции) одновременно входят в уравнение, так как одно и то же вещество может быть как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции. Если вещество появляется (или исчезает) в процессе реакции, то в противоположной части уравнения соответствующий коэффициент равен нулю. Количество вещества, изменяющегося в единицу времени, определяет скорость реакции. Скорость реакции зависит от концентрации компонентов и имеет различные выражения в зависимости от способа выражения концентрации.

Наиболее просто скорость выражается через мольно-объемные концентрации n_i $\left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \right]$: согласно закону действующих масс скорость изменения в постоянном объеме k -го компонента в прямой реакции, выраженная через мольно-объемные концентрации, будет

$$\frac{dn_k}{dt} = k_f (b_k - a_k) \prod_j n_j^{a_j} \quad (11)$$

и соответственно для обратной реакции

$$\frac{dn_k}{dt} = k_r (a_k - b_k) \prod_j n_j^{b_j}, \quad (12)$$

где k_f и k_r – константы скорости реакций (индекс f здесь указывает на прямую реакцию, индекс r – на обратную).

Разделив соотношение (11) на $(b_k - a_k)$, получим величины, одинаковые для всех компонентов, участвующих в реакции. Выражение $\frac{1}{(b_k - a_k)} \frac{dn_k}{dt} = k_f \prod_j n_j^{a_j}$ представляет собой скорость прямой реакции. Аналогично получается скорость обратной реакции.

Размерность константы скорости реакции зависит от единиц, в которых выражена концентрация. В случае концентраций, выраженных в $[моль/м^3]$, размерность константы скорости реакции (11) выражается в $[моль^{1-s} \cdot м^{3(s-1)} с^{-1}]$, где $s = \sum_j a_j$.

Величина s определяет порядок реакции. Если $s = 1, 2, 3$ и т.д., то реакция называется соответственно реакцией первого, второго, третьего порядка. Порядок реакции может быть установлен экспериментально с использованием уравнения (3). Тогда величина s рассматривается как неизвестная. Для сложных реакций, идущих в несколько стадий, порядок реакции может не совпадать с ее молекулярностью и может быть даже дробной величиной. В таких случаях уравнение реакции вида (10), связывающее только конечные и начальные продукты (брутто-реакция), не отражает всей сложности процесса. Полное изменение количества вещества в реакции определяется как прямой, так и обратной реакциями:

$$\frac{dn_k}{dt} = k_f (b_k - a_k) \prod_j n_j^{a_j} + k_r (a_k - b_k) \prod_j n_j^{b_j}. \quad (13)$$

Скорость реакции можно записать в виде:

$$\frac{1}{(b_k - a_k)} \frac{dn_k}{dt} = k_f \prod_j n_j^{a_j} - k_r \prod_j n_j^{b_j}. \quad (14)$$

На начальных стадиях, когда в системе присутствуют лишь исходные вещества, реакция идет в основном в прямом направлении. С накоплением конечных продуктов скорость реакции замедляется, и в состоянии равновесия скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции (для любого k):

$$\frac{dn_k}{dt} = 0. \quad (15)$$

Из соотношений (7) и (8) следует, что в состоянии равновесия отношение концентраций постоянно. Эта величина называется константой равновесия:

$$K_c = \frac{k_f}{k_r} = \frac{\prod_j n_j^{b_j}}{\prod_j n_j^{a_j}}. \quad (16)$$

Можно ввести константу равновесия, связывающую парциальные давления компонентов, если использовать уравнение Клапейрона $p_j = n_j RT$:

$$K_p = \frac{\prod_j p_j^{b_j}}{\prod_j p_j^{a_j}} K_c (RT)^{\sum_j (b_j - a_j)}. \quad (17)$$

С использованием константы равновесия уравнение (13) может быть записано в одной из следующих форм:

$$\frac{dn_k}{dt} = (b_k - a_k)k_r \left[K_c \prod_j n_j^{a_j} - \prod_j n_j^{b_j} \right], \quad (18)$$

$$\frac{dn_k}{dt} = (b_k - a_k)k_f \left[\prod_j n_j^{a_j} - \frac{1}{K_c} \prod_j n_j^{b_j} \right]. \quad (19)$$

Зависимость скорости реакции от плотности ρ удобно проследить, перейдя к массовой концентрации $c_i = \frac{\rho_i}{\rho}$ (отношение массы компонента смеси ко всей массе газа в данном элементе объема).

Здесь $\rho_i = n_i M_i$, $\rho = \sum_i \rho_i = \sum_i n_i M_i$, где M_i – молекулярный вес. В новых переменных уравнение (13)

запишется в виде:

$$(\dot{w}_{\text{дѣл}})_k = M_k (b_k - a_k) \left[(\rho)^{\sum_j a_j} k_f \prod_j \left(\frac{c_j}{M_j} \right)^{a_j} - (\rho)^{\sum_j b_j} k_r \prod_j \left(\frac{c_j}{M_j} \right)^{b_j} \right]. \quad (20)$$

или через константу равновесия:

$$(\dot{w}_{\text{хим}})_k = M_k (b_k - a_k) k_r \left[(\rho)^{\sum_j a_j} K_c \prod_j \left(\frac{c_j}{M_j} \right)^{a_j} - (\rho)^{\sum_j b_j} \prod_j \left(\frac{c_j}{M_j} \right)^{b_j} \right]$$

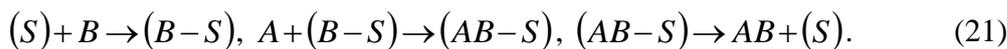
1.3. Гетерогенные каталитические реакции

В гетерогенных каталитических реакциях можно выделить три основные стадии: адсорбция химических веществ на активных центрах поверхности; реакция между адсорбированными веществами или адсорбированным веществом и веществом из газовой фазы; десорбция адсорбированных веществ.

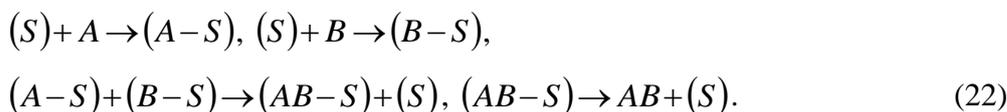
Адсорбция – это «посадка» атомов или молекул на поверхность катализатора. Обратный процесс называется десорбцией. Адсорбция реагентов и их взаимодействие происходит не на всей поверхности, а только на некоторых ее частях – активных центрах поверхности. Активными центрами на поверхности могут быть грани и узлы кристаллической решетки, ее дефекты и другие места нарушения кристаллической однородности поверхности.

Хорошо известны два механизма гетерогенных каталитических реакций: механизм Или–Райдила и механизм Ленгмюра–Хиншельвуда.

В первом случае частица A из газовой фазы сталкивается с адсорбированной частицей $(B-S)$, присоединенной к активному центру (S) и, таким образом, формируется адсорбированная молекула $(AB-S)$, которая затем десорбируется с поверхности в газовую фазу в виде молекулы AB :

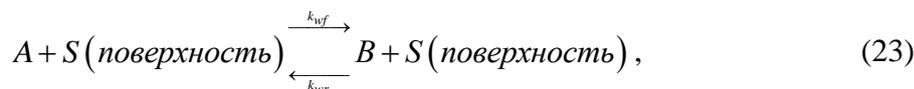


Во втором случае две адсорбированные частицы $(A-S)$ и $(B-S)$ движутся вдоль поверхности, сталкиваются и образуют молекулу $(AB-S)$, которая затем десорбируется в газовую фазу в виде молекулы:



Считается, что, освободившись от адсорбированных частиц, активный центр на поверхности сохраняет свои свойства для следующих взаимодействий.

В упрощенной постановке задачи реакции, идущие на твердой поверхности, формально могут быть записаны в виде:



где k_{wf} и k_{wr} – константы скоростей прямой и обратной реакций на поверхности.

Вещество поверхности, если оно влияет на реакции, может либо принимать непосредственное участие в реакции, либо служить катализатором для реакций в газовой фазе. Формально скорость реакции на поверхности записывается так же, как и для реакций в газовой фазе:

$$\frac{dn_A}{dt} = -k_{wf}(n_A)^{m_1} + k_{wr}(n_B)^{m_2} \quad (24)$$

или

$$(\dot{w}_{\text{хим}})_A = -k_{wf}(\rho c_A)^{m_1} + k_{wr}(\rho c_B)^{m_2}. \quad (25)$$

где m_1 и m_2 – порядки прямой и обратной реакций, а скорость реакции отнесена к единице площади поверхности.

Константы скоростей реакций зависят от материала поверхности, компонента газа и температуры поверхности.

По аналогии с гомогенными реакциями может быть введена константа равновесия:

$$K_c = \frac{k_{wf}}{k_{wr}} \quad (26)$$

и скорость реакции может быть записана в виде:

$$\frac{dn_A}{dt} = -k_{wf} \left((n_A)^{m_1} - K_c (n_B)^{m_2} \right) \quad (27)$$

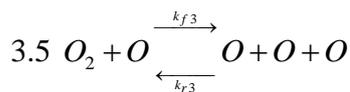
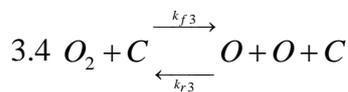
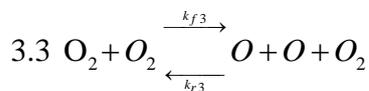
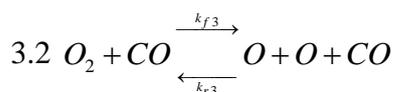
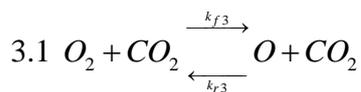
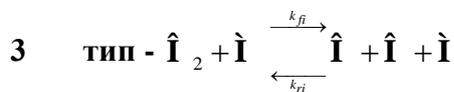
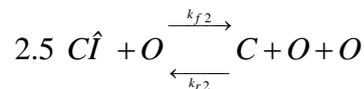
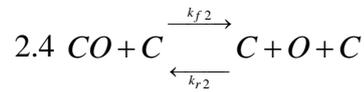
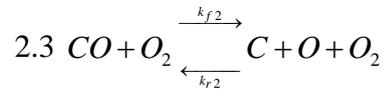
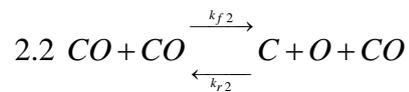
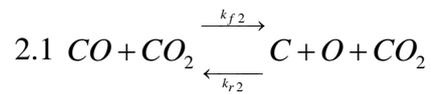
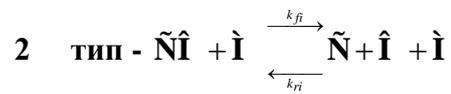
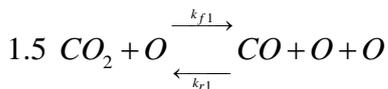
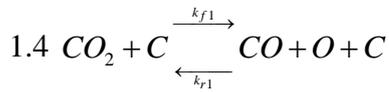
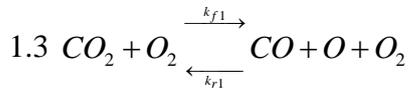
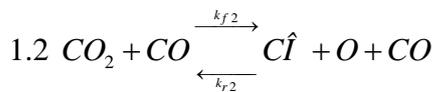
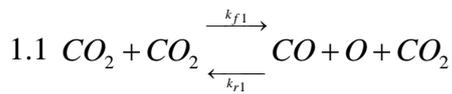
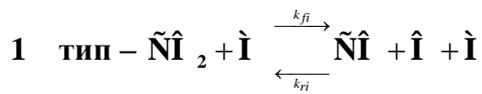
или

$$(\dot{w}_{\text{хим}})_A = -k_{wf} \left((\rho c_A)^{m_1} - K_c (\rho c_B)^{m_2} \right). \quad (28)$$

2. Кинетика реакций в газовой фазе и на поверхности

В смеси газов, например, в воздухе, схема реакций при высоких температурах весьма сложна и обычно включает большое количество реакций, часть которых оказывается существенной в некотором диапазоне температур и несущественной в другом, где основную роль могут играть другие реакции. Выделение механизма реакций, играющего основную роль в заданных условиях, представляет собой первостепенную задачу химии высокотемпературного газа.

При исследовании физико-химических реакций газ в ударном слое рассматривается как пятикомпонентная смесь ($CO_2 - 1$, $CO - 2$, $O_2 - 3$, $C - 4$, $O - 5$), в которой происходят следующие реакции:



где $k_{fli}, \dots,$

k_{f6} и k_{rli}

$, \dots, k_{r6}$ –

константы

скоростей

прямых и

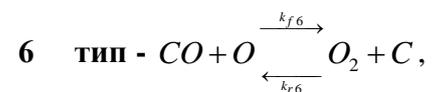
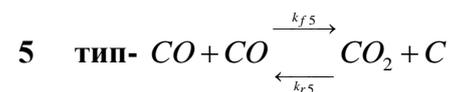
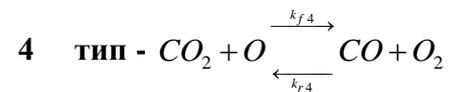
обратных

реакций; M

– третья ча-

стица,

$i = 1 \dots 5.$



Здесь

представлены 18 реакций, из которых реакции 1-3-го типа являются реакциями диссоциации-рекомбинации, а 4-6-го типа – реакциями обмена.

Выражения для скоростей образования $(\dot{w}_{хим})_i$ за счет всех реакций из представленной схемы будут иметь вид:

$$(\dot{w}_{\text{о̀̀̀}})_1 = M_1 (-R_1 - R_4 + R_5) \quad - \text{ для молекул } CO_2$$

$$(\dot{w}_{\text{о̀̀̀}})_2 = M_2 (-R_2 + R_1 + R_4 - R_5 - R_6) \quad - \text{ для молекул } CO$$

$$(\dot{w}_{\text{о̀̀̀}})_3 = M_3 (-R_3 + R_4 + R_6) \quad - \text{ для молекул } O_2$$

Выражения $R_1 - R_6$ характеризуют скорости реакций 1-6 типов:

$$R_1 = \rho^2 \left(k_{f1} \frac{c_1}{M_1} - \rho k_{r1} \frac{c_2}{M_2} \frac{c_5}{M_5} \right), \quad k_{f1} = \sum_{i=1}^5 k_{f1i} \frac{c_i}{M_i}, \quad k_{r1} = \sum_{i=1}^5 k_{r1i} \frac{c_i}{M_i}$$

$$R_2 = \rho^2 \left(k_{f2} \frac{c_2}{M_2} - \rho k_{r2} \frac{c_4}{M_4} \frac{c_5}{M_5} \right), \quad k_{f2} = \sum_{i=1}^5 k_{f2i} \frac{c_i}{M_i}, \quad k_{r2} = \sum_{i=1}^5 k_{r2i} \frac{c_i}{M_i}$$

$$R_3 = \rho^2 \left(k_{f3} \frac{c_3}{M_3} - \rho k_{r3} \left(\frac{c_5}{M_5} \right)^2 \right), \quad k_{f3} = \sum_{i=1}^5 k_{f3i} \frac{c_i}{M_i}, \quad k_{r3} = \sum_{i=1}^5 k_{r3i} \frac{c_i}{M_i}$$

$$R_4 = \rho^2 \left(k_{f4} \frac{c_1}{M_1} \frac{c_5}{M_5} - k_{r4} \frac{c_2}{M_2} \frac{c_5}{M_5} \right)$$

$$R_5 = \rho^2 \left(k_{f5} \left(\frac{c_2}{M_2} \right)^2 - k_{r5} \frac{c_1}{M_1} \frac{c_4}{M_4} \right)$$

$$R_6 = \rho^2 \left(k_{f6} \frac{c_2}{M_2} \frac{c_5}{M_5} - k_{r4} \frac{c_3}{M_3} \frac{c_4}{M_4} \right)$$

Таким образом, для расчета скоростей образования компонент $(\dot{w}_{\text{хим}})_i$ необходимо располагать данными по константам скоростей прямых и обратных химических реакций.

Теоретическое определение констант скоростей реакций пока невозможно и теория в лучшем случае дает лишь порядок величины константы или позволяет проводить разумную экстраполяцию имеющихся данных. Поэтому константы скоростей реакций определяются экспериментально. В данной работе рассматриваются три наиболее часто используемые модели для определения констант скоростей реакций в реагирующей смеси углекислого газа. При описании среды с помощью первой модели – модели Парка [7] – для этих констант в случае прямых и обратных реакций используются эмпирические формулы:

$$k_f(T) = A_f T^{b_f} \exp(-E_f/T),$$

$$k_r(T) = A_r T^{b_r} \exp(-E_r/T)$$

В третьей модели, разработанной в НИИ механики МГУ [10-12], константы скоростей для реакций диссоциации 1-3 типа определяются следующим образом

$$k_f(T) = A_f T^{b_f} \exp(-E_f/T) [1 - \exp(-\theta/T)]$$

а для реакций 4-6 типа -

$$k_f(T) = A_f T^{b_f} \exp(-E_f/T)$$

Проводилось сравнение констант скоростей реакций при, рассчитанных температурах с помощью представленных моделей химической кинетики. Некоторые результаты сравнения приводятся на рис.1-3. Видно, что соответствующие константы скоростей реакций диссоциации в рассматриваемом диапазоне температур могут отличаться до двух порядков при вариации моделей. Для реакции

диссоциации 1-го типа (рис. 1,2) лучше всего согласуются между собой значения констант, полученные с помощью моделей Кензи-Арнольда [8] и НИИ механики МГУ [10-12], а модель Парка [7] дает существенно более высокие значения этих величин, чем две другие модели.

Для некоторых реакций диссоциации 3-го типа (рис.3) большая скорость реакций получается при использовании модели [10-12], меньшая – при использовании модели [8]. Аналогичные тенденции наблюдаются и для скоростей реакций рекомбинации.

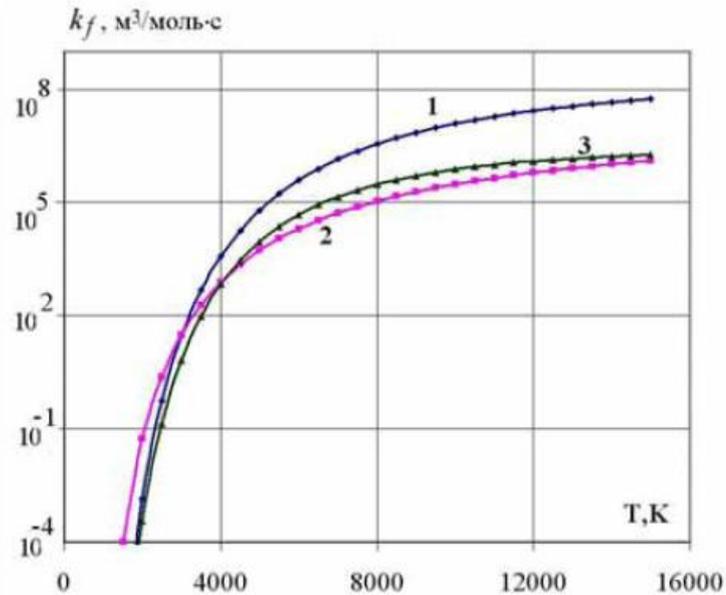


Рис.1. Константы скоростей реакций диссоциации $CO_2 + CO_2 = CO + O + CO_2$ в зависимости от температуры. 1 – модель [7], 2 – модель [8], 3 – модель [10-12]

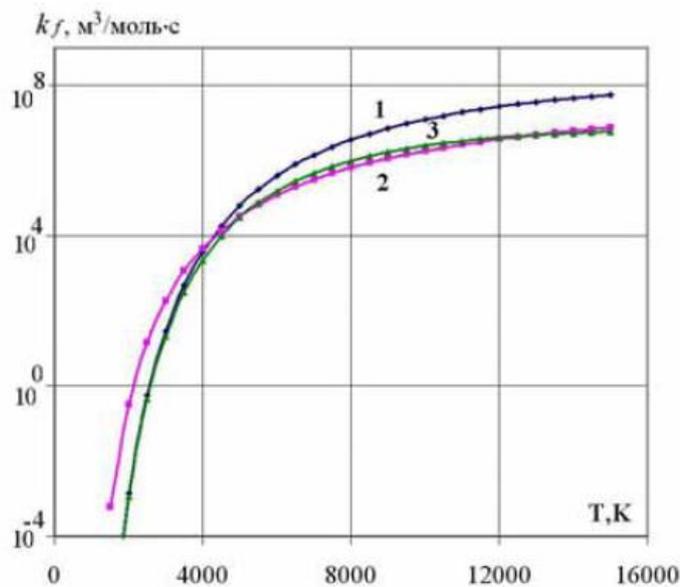


Рис. 2. Константы скоростей реакций диссоциации $CO_2 + M = CO + O + M$ ($M = CO, O_2$) в зависимости от температуры.
1 – модель [7], 2 – модель [8], 3 – модель [10-12]

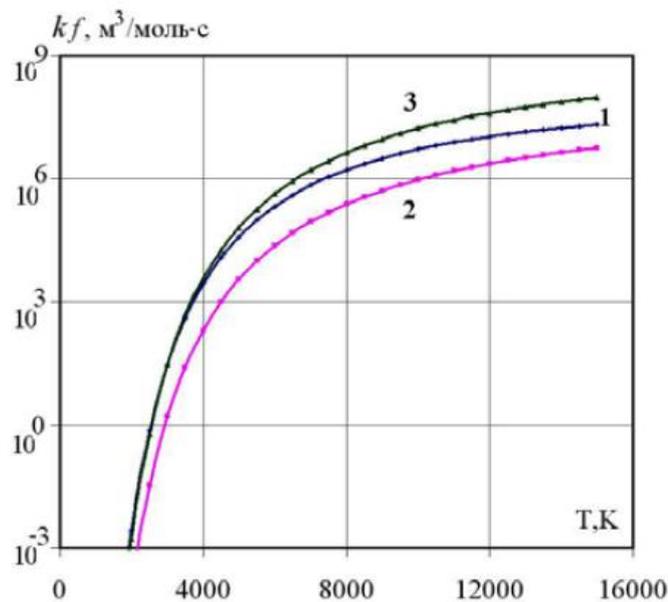
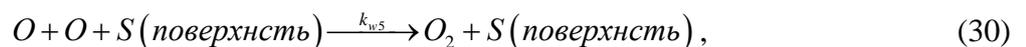
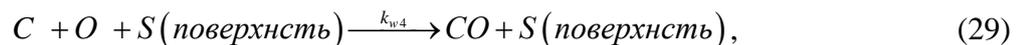


Рис.3. Константы скоростей реакций диссоциации $O_2 + M = O + O + M$ ($M - CO, O_2$) в зависимости от температуры. 1 – модель [7], 2 – модель [8], 3 – модель [10-12]

На поверхности идут реакции рекомбинации диссоциированных атомов. При исследовании гетерогенной рекомбинации обратной реакцией пренебрегается, порядок прямой реакции считается первым, а ее эффективный коэффициент скорости – постоянным или зависящим только от температуры. Тогда, в предельных случаях гетерогенной рекомбинации атомов, если $k_{wf} \rightarrow \infty$ (скорость гетерогенной рекомбинации велика), то концентрация атомов $c_A \rightarrow 0$ и мы имеем идеально каталитическую поверхность по отношению к рекомбинации атомов. Если $k_{wf} \approx 0$, то и $(\dot{w}_{хим})_A \approx 0$. Такая поверхность называется некаталитической поверхностью по отношению к рекомбинации атомов.

Таким образом, реакции, идущие на твердой поверхности, могут быть записаны в виде:



При записи скорости рекомбинации атомов на поверхности используется термин – коэффициент каталитической активности k_{wi} . На неразрушаемой поверхности и при отсутствии диффузии скорость превращения атомов в молекулы равна потоку тех атомов к поверхности, которые рекомбинируют на ней. В терминах массовых потоков k_{wi} определяется выражением

$$J_{iw} = k_{iw} (\rho_w c_{iw})^m, \quad (31)$$

где J_{iw} – величина суммарного потока атомов i -го сорта, рекомбинирующих на ней, а m – химический порядок реакции (обычно первый).

2.1. Получение уравнений пограничного слоя из уравнений движения вязкого теплопроводного газа

Предполагается, что все явления переноса газовой смеси происходят лишь в тонком слое вблизи поверхности обтекаемого тела. Вообще говоря, важны по крайней мере три толщины пограничного

слоя: толщина пограничного слоя δ профиля скорости, толщина температурного пограничного слоя δ_T и толщина пограничного слоя для концентраций компонентов δ_c . Для рассматриваемых в этой работе газовых смесях δ_T и δ_c можно положить равными толщине пограничного слоя скорости δ .

Концепция Прандтля пограничного слоя может быть выражена неравенством

$$\delta(x) \ll x. \quad (32)$$

В действительности решения уравнений пограничного слоя показывают, что

$$\left(\frac{\delta}{x}\right)^2 = O\left(\frac{1}{\text{Re}_\delta}\right), \text{Re}_\delta = \frac{\rho_\delta u_\delta x}{\mu_\delta}, \quad (33)$$

и этой оценкой толщины пограничного слоя мы сможем воспользоваться для вывода уравнений пограничного слоя из уравнений газовой динамики.

Используем этот метод для системы уравнений Навье-Стокса (уравнения сохранения количества движения). Рассмотрим переход от системы уравнений Навье-Стокса к уравнениям пограничного слоя в сжимаемой смеси газов. Скорости в направлениях x и y обозначим соответственно через u и v . Уравнения Навье-Стокса при отсутствии внешних сил и стационарном характере течения можно написать в виде:

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \left(2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) \right) \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right), \quad (34)$$

$$\rho u \frac{\partial v}{\partial x} + \rho v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \left(2 \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) \right) \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right). \quad (35)$$

Приведем эти уравнения к безразмерному виду, чтобы все входящие в них члены были одного и того же порядка. Это можно сделать, если отнести все компоненты скорости к характерной скорости, все координаты – к характерной длине, плотность и коэффициенты вязкости – к характерной плотности и вязкости соответственно. Обозначим безразмерные величины индексом $(^*)$, характерную длину в направлении координаты x через L и в направлении y через δ . Безразмерные переменные определим следующим образом:

$$u^* = \frac{u}{u_\delta}, v^* = \frac{Lv}{\delta u_\delta}, \quad (36)$$

$$x^* = \frac{x}{L}, y^* = \frac{y}{\delta}, \quad (37)$$

$$\rho^* = \frac{\rho}{\rho_\delta}, \mu^* = \frac{\mu}{\mu_\delta}, p^* = \frac{p}{\rho_\delta u_\delta^2}, \quad (38)$$

где индексом « δ » обозначены величины на внешней границе пограничного слоя (рис. 3.5). Подстановка (36), (37), (38) в (34), (35) дает:

$$\begin{aligned} \rho^* u^* \frac{\partial u^*}{\partial x^*} + \rho^* v^* \frac{\partial u^*}{\partial y^*} = -\frac{\partial p^*}{\partial x^*} + \\ + \frac{1}{\text{Re}_\delta} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\mu^* \left(2 \frac{\partial u^*}{\partial x^*} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u^*}{\partial x^*} + \frac{\partial v^*}{\partial y^*} \right) \right) \right) + \left(\frac{L}{\delta} \right)^2 \frac{1}{\text{Re}_\delta} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\mu^* \left(\frac{\partial u^*}{\partial y^*} + \left(\frac{\delta}{L} \right)^2 \frac{\partial v^*}{\partial x^*} \right) \right), \end{aligned} \quad (39)$$

$$\left(\frac{\delta}{L}\right)^2 \left(\rho^* u^* \frac{\partial v^*}{\partial x^*} + \rho^* v^* \frac{\partial u^*}{\partial y^*} \right) = -\frac{\partial p^*}{\partial y^*} + \frac{1}{\text{Re}_\delta} \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\mu^* \left(2 \frac{\partial v^*}{\partial y^*} - 2 \left(\frac{\partial u^*}{\partial x^*} + \frac{\partial v^*}{\partial y^*} \right) \right) \right) + \frac{1}{\text{Re}_\delta} \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\mu^* \left(\frac{\partial u^*}{\partial y^*} + \left(\frac{\delta}{L} \right)^2 \frac{\partial v^*}{\partial x^*} \right) \right). \quad (40)$$

Используя концепцию Прандтля, можно вычеркнуть часть членов в том случае, когда Re_δ велико. После возвращения к размерным переменным получим следующие уравнения сохранения количества движения для пограничного слоя:

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right), \quad (41)$$

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial y} \quad \text{или} \quad p = p_\delta(x). \quad (42)$$

Аналогично можно перейти от уравнений сохранения массы, энергии и уравнений сохранения массовой концентрации для компонентов смеси газов к уравнениям пограничного слоя.

2.2. Уравнения пограничного слоя при наличии неравновесных физико-химических процессов

Уравнения движения в пограничном слое для смеси газов записываются так же, как и для однокомпонентного газа, при этом делаются следующие предположения:

- все компоненты смеси ведут себя как совершенные газы;
- течение установившееся;
- эффектами передачи тепла от газа к телу и обратно путем излучения можно пренебречь;
- течение является двумерным или осесимметричным.

Уравнение неразрывности для всей смеси газов, вследствие закона сохранения массы смеси, запишем в обычной форме

$$\frac{\partial(r^j \rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(r^j \rho v)}{\partial y} = 0, \quad (43)$$

где $j = 0$ – плоское, $j = 1$ – осесимметричное движение смеси газов,

Уравнение сохранения количества движения для смеси газов:

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right), \quad (44)$$

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial y} \quad \text{или} \quad p = p_\delta(x). \quad (45)$$

Переходя к пределу в уравнении (44) $y \rightarrow \infty$

$$\rho_\delta u_\delta \frac{du_\delta}{dx} = -\frac{dp_\delta}{dx} \quad (46)$$

и учитывая (45), получим уравнение сохранения количества движения для смеси газов в измененном виде:

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = \rho_\delta u_\delta \frac{du_\delta}{dx} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right). \quad (47)$$

Так как газ неоднороден по составу, то следует учитывать изменение состава смеси в различных участках пространства с течением времени. Состав смеси характеризуют массовой концентрацией каждого компонента:

$$c_i = \frac{\rho_i}{\rho}. \quad (48)$$

Здесь $\rho_i = n_i M_i$, $\rho = \sum_i \rho_i = \sum_i n_i M_i$, где n_i – число молей в единице объема, M_i – молекулярный вес.

Если газовую постоянную для i -го компонента обозначить через $R_i = \frac{R}{M_i}$ и принять, что температура всех составляющих T_i равна равновесной температуре смеси T , то уравнение состояния i -й составляющей (уравнение Клайперона) будет иметь вид (газы предполагаются совершенными):

$$p_i = R_i \rho_i T. \quad (49)$$

Из закона Дальтона для парциальных давлений компонент:

$$p = \sum_i p_i, \quad (50)$$

где p_i – парциальное давление i -го компонента смеси газов. Пользуясь (48) и (50), получим уравнение состояния смеси газов в форме:

$$p = \sum_i p_i = \left(\sum_i R_i \rho_i \right) T = \left(\sum_i R_i c_i \right) \rho T = \left(\sum_i \frac{c_i}{M_i} \right) \rho RT. \quad (51)$$

Выведем уравнение сохранения массовой концентрации i -го компонента (уравнение диффузии). Диффузией называется перенос в пространстве массы какого-либо компонента вследствие градиента концентрации вещества (концентрационная диффузия), градиента температуры (термодиффузия) или градиента давления (бародиффузия). Уравнение диффузии представляет собой уравнение переноса i -го компонента смеси газов.

Для простоты предположим, что диффузионный поток i -го компонента можно приближенно представить формулой:

$$\vec{J}_i = \rho_i \left(\vec{v}_i - \vec{v} \right) = \rho \left(-D_i \text{grad } c_i - \frac{D_i^T}{T} c_i \text{grad } T - \frac{D_i^p}{p} c_i \text{grad } p \right), \quad (52)$$

где \vec{v}_i – абсолютная скорость i -го компонента смеси газов, \vec{v} – скорость смеси газов, Слагаемые в скобках правой части выражают последовательно скорости *массодиффузии*, *термодиффузии* и *бародиффузии*, т.е. те скорости распространения i -го компонента относительно смеси, которые возникают за счет неоднородности полей концентраций компонента смеси, а также температуры и давления, общих для всех компонентов в смеси. Соответственно этому и коэффициенты D_i, D_i^T, D_i^p носят названия коэффициентов массодиффузии (или просто диффузии), термодиффузии и бародиффузии.

Проектируя это векторное равенство на ось, перпендикулярную к направлению скорости движения в пограничном слое, и, пренебрегая двумя последними членами в (52), получим известное соотношение Фика:

$$(J_y)_i = \rho_i(v_i - v) = -\rho D_i \frac{\partial c_i}{\partial y}. \quad (53)$$

Пренебрежение двумя последними членами в (52) оправдано, так как в пограничном слое $\frac{\partial p}{\partial y} = 0$, а коэффициент термодиффузии D_i^T мал.

Уравнение сохранения массовой концентрации i -го компонента смеси газов будет иметь вид (уравнение диффузии):

$$\rho u \frac{\partial c_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial c_i}{\partial y} = -\frac{\partial (J_y)_i}{\partial y} + (\dot{w}_{\text{хим}})_i$$

или

$$\rho u \frac{\partial c_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial c_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) + (\dot{w}_{\text{хим}})_i, \quad (54)$$

где $(\dot{w}_{\text{хим}})_i$ – отнесенная к единице объема секундная массовая скорость образования i -го компонента смеси газов в данном элементе объема вследствие химических реакций.

Выведем уравнение энергии для пограничного слоя смеси газов с учетом химических реакций. При рассмотрении течений с химическими реакциями удобно определить энтальпию единицы массы i -го компонента смеси по формуле:

$$h_i = \int_0^T c_{pi} dT + (h_{\text{хим}})_i, \quad (55)$$

где принято, что $c_{pi} = c_{pi}(T)$.

Следовательно, энтальпия единицы массы i -го компонента смеси h_i состоит из теплосодержания этого компонента газа $\int_0^T c_{pi} dT$ и химической энергии $(h_{\text{хим}})_i$, которую нужно затратить для получения данного вещества из элементов. Энтальпия смеси определится как сумма произведений энтальпий компонентов на соответствующие концентрации:

$$h = \sum_i c_i h_i. \quad (56)$$

При движении смеси газов уравнение энергии должно выражать условие баланса конвективного изменения энтальпии с суммой мощности сил давления, тепла, возникающего за счет диссипации механической энергии, и вследствие химических реакций, тепла, подведенного путем теплопроводности, и тепла, подведенного вследствие диффузии газов. При протекании химических реакций энтальпия смеси h не изменяется. Таким образом, нет необходимости учитывать отдельно выделение или поглощение тепла вследствие химических реакций.

Уравнение сохранения энергии для пограничного слоя смеси газов с учетом химических реакций будет иметь вид:

$$\rho u \frac{\partial h}{\partial x} + \rho v \frac{\partial h}{\partial y} - u \frac{dp}{dx} = -\frac{\partial q}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2, \quad (57)$$

где $q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\sum_i h_i J_i \right) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} - \rho \left(\sum_i h_i D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \right)$, $p = p_\delta(x)$ и $\rho_\delta u_\delta \frac{du_\delta}{dx} = -\frac{dp_\delta}{dx}$. Тогда выражение

(3.57) примет вид:

$$\rho u \frac{\partial h}{\partial x} + \rho v \frac{\partial h}{\partial y} + u \rho_\delta u_\delta \frac{du_\delta}{dx} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} + \rho \left(\sum_i h_i D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) \right) + \mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2. \quad (58)$$

Заметим, что по определению энтальпии (3.56)

$$\frac{\partial h}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \sum_i c_i h_i = \sum_i h_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + \sum_i c_i \frac{\partial h_i}{\partial x} = \sum_i h_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + \sum_i c_i \frac{\partial h_i}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Принимая, что теплота образования каждого компонента смеси $(h_{\text{хим}})_i$ – постоянная величина, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial h_i}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\int c_{pi} dT + (h_{\text{хим}})_i \right] = c_{pi}, \\ \frac{\partial h}{\partial x} &= \sum_i h_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + \sum_i c_i c_{pi} \frac{\partial T}{\partial x}. \end{aligned} \quad (59)$$

Вводя условный коэффициент средней теплоемкости для смеси при постоянном давлении

$$\bar{c}_p = \sum_i c_i c_{pi}, \quad (60)$$

будем иметь:

$$\frac{\partial h}{\partial x} = \sum_i h_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + \bar{c}_p \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (61)$$

Аналогично,

$$\frac{\partial h}{\partial y} = \sum_i h_i \frac{\partial c_i}{\partial y} + \bar{c}_p \frac{\partial T}{\partial y}. \quad (62)$$

Подставляя в уравнение энергии (58), найдем, что:

$$\begin{aligned} \rho \bar{c}_p \left(u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} \right) &= -u \rho_\delta u_\delta \frac{du_\delta}{dx} + \mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \\ &+ \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho \left(\sum_i h_i D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) \right) - \sum_i h_i \left(\rho u \frac{\partial c_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial c_i}{\partial y} \right). \end{aligned} \quad (63)$$

Подставляя выражение $\sum_i \left(\rho u \frac{\partial c_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial c_i}{\partial y} \right)$ из уравнения диффузии (54) и раскрывая выражение производной в последнем члене, получим:

$$\begin{aligned} \rho \bar{c}_p \left(u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} \right) &= -u \rho_\delta u_\delta \frac{du_\delta}{dx} + \mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \\ &- \sum_i h_i \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) - \sum_i h_i (\dot{w}_{\text{хим}})_i + \\ &+ \sum_i c_{pi} \rho D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial y} + \sum_i h_i \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \right). \end{aligned}$$

После приведения подобных членов запишем уравнение сохранения энергии в форме, непосредственно содержащей абсолютную температуру:

$$\rho \bar{c}_p \left(u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} \right) = -u \rho_\delta u_\delta \frac{du_\delta}{dx} + \mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \sum_i h_i (\dot{w}_{\text{хим}})_i + \sum_i c_{pi} \rho D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial y}. \quad (64)$$

Вводя обозначения для безразмерных параметров, входящих в уравнения диффузии (3.54) и сохранения энергии (3.62):

$$\text{число Прандтля } \text{Pr} = \frac{\mu \bar{c}_p}{\lambda}, \quad (65)$$

$$\text{число Льюиса–Семенова для } i\text{-го компонента } \text{Le}_i = \frac{\rho D_i \bar{c}_p}{\lambda}, \quad (66)$$

$$\text{диффузионное число Шмидта для } i\text{-го компонента } \text{Sc}_i = \frac{\mu}{\rho D_i}, \quad (67)$$

связанных между собой формулой

$$\text{Pr} = \text{Sc}_i \text{Le}_i \quad (68)$$

получим выражение для уравнений диффузии и сохранения энергии в виде:

$$\rho u \frac{\partial c_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial c_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\mu}{\text{Sc}_i} \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) + (\dot{w}_{\text{хим}})_i, \quad (69)$$

$$\frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_{p\delta}} \left(\rho u \frac{\partial T}{\partial x} + \rho v \frac{\partial T}{\partial y} \right) = -\frac{1}{\bar{c}_{p\delta}} u \rho_\delta u_\delta \frac{du_\delta}{dx} + \frac{\mu}{\bar{c}_{p\delta}} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\mu \bar{c}_p}{\text{Pr} \bar{c}_{p\delta}} \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \sum_i \frac{1}{\bar{c}_{p\delta}} h_i (\dot{w}_{\text{хим}})_i + \sum_i \frac{c_{pi}}{\bar{c}_{p\delta}} \frac{\mu}{\text{Sc}_i} \frac{\partial c_i}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial y}. \quad (70)$$

В итоге получаем систему уравнений пограничного слоя при наличии неравновесных физико-химических процессов:

уравнение сохранения массы смеси газов

$$\frac{\partial(r^j \rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(r^j \rho v)}{\partial y} = 0, \quad (71)$$

уравнение сохранения количества движения смеси газов

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = \rho_\delta u_\delta \frac{du_\delta}{dx} + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right), \quad (72)$$

уравнение сохранения массовой концентрации i -го компонента смеси газов

$$\rho u \frac{\partial c_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial c_i}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\mu}{\text{Sc}_i} \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) + (\dot{w}_{\text{хим}})_i, \quad (73)$$

уравнение сохранения массовой концентрации k -го химического элемента смеси газов

$$\rho u \frac{\partial c_k^*}{\partial x} + \rho v \frac{\partial c_k^*}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\mu}{\text{Sc}_k^*} \frac{\partial c_k^*}{\partial y} \right), \quad (74)$$

уравнение сохранения энергии

$$\begin{aligned} \frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_{p\delta}} \left(\rho u \frac{\partial T}{\partial x} + \rho v \frac{\partial T}{\partial y} \right) = & -\frac{1}{\bar{c}_{p\delta}} u \rho_\delta u_\delta \frac{du_\delta}{dx} + \frac{\mu}{\bar{c}_{p\delta}} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\mu \bar{c}_p}{\text{Pr} \bar{c}_{p\delta}} \frac{\partial T}{\partial y} \right) - \\ & - \sum_i \frac{1}{\bar{c}_{p\delta}} h_i (\dot{w}_{\text{хим}})_i + \sum_i \frac{c_{pi}}{\bar{c}_{p\delta}} \frac{\mu}{\text{Sc}_i} \frac{\partial c_i}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial y}, \end{aligned} \quad (75)$$

уравнение состояния смеси газов

$$p = \left(\sum_i \frac{c_i}{M_i} \right) \rho RT. \quad (76)$$

2.3. Приведение системы уравнений пограничного слоя к безразмерной форме в переменных Дородницына-Лиза

Воспользуемся преобразованием Лиза, представляющим комбинацию преобразования Дородницына и преобразования Степанова–Манглера.

Запишем это преобразование в форме:

$$\left. \begin{aligned} \xi(x) = \int_0^x \rho_\delta \mu_\delta u_\delta r^{2j} dx, \quad \eta(x, y) = \frac{r^j u_\delta}{\sqrt{2\xi}} \int_0^y \rho dy, \\ \text{или} \\ \frac{d\xi}{dx} = \rho_\delta \mu_\delta u_\delta r^{2j}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial y} = \frac{r^j u_\delta \rho}{\sqrt{2\xi}}, \end{aligned} \right\} \quad (77)$$

где ξ и η – новые независимые переменные. Величины с индексом δ соответствуют внешней границе пограничного слоя.

Уравнение неразрывности (3.43) автоматически удовлетворяется введением функции тока ψ , которая определяется следующим образом:

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = -r^j \rho v, \quad \frac{\partial \psi}{\partial y} = r^j \rho u. \quad (78)$$

Определим безразмерную функцию тока f в виде $f(\eta, \xi) = \psi / \sqrt{2\xi}$, тогда

$$f_\eta = \frac{\partial f}{\partial \eta} = \frac{u}{u_\delta}. \quad (79)$$

Из определения функции тока ψ следует, что

$$\rho v = -\frac{1}{r^j} \left[\left(\sqrt{2\xi} \frac{\partial f}{\partial \xi} + \frac{f}{\sqrt{2\xi}} \right) \frac{\partial \xi}{\partial x} + \sqrt{2\xi} \frac{\partial f}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} \right]. \quad (80)$$

Положим так же

$$l = \frac{\rho \mu}{\rho_\delta \mu_\delta}, \quad z_i = \frac{c_i}{c_{i\delta}}, \quad z_k^* = \frac{c_k^*}{c_{k\delta}^*}, \quad \theta = \frac{T}{T_\delta}. \quad (81)$$

Переход от координат x, y к координатам ξ и η совершается с помощью соотношений:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \rho_\delta \mu_\delta u_\delta r^{2j} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} \right), \quad (82)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial y} = \frac{\rho u_\delta r^j}{\sqrt{2\xi}} \frac{\partial}{\partial \eta}. \quad (83)$$

Конвективный оператор, стоящий в левой части уравнений движения, диффузии и энергии, запишется так:

$$\rho u \frac{\partial}{\partial x} + \rho v \frac{\partial}{\partial y} = \rho u_\delta^2 \rho_\delta \mu_\delta r^{2j} \left(\frac{\partial f}{\partial \eta} \frac{\partial}{\partial \xi} - \frac{\partial f}{\partial \xi} \frac{\partial}{\partial \eta} - \frac{f}{2\xi} \frac{\partial}{\partial \eta} \right), \quad (84)$$

а выражение вида $\frac{\partial}{\partial y} \left(N \frac{\partial}{\partial y} \right)$, где $N(x, y)$ – некоторая функция от x, y , стоящие в правой части уравнений, принимают в новых координатах следующую форму:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(N \frac{\partial}{\partial y} \right) = \frac{\rho u_\delta^2 r^{2j}}{2\xi} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\rho N \frac{\partial}{\partial \eta} \right). \quad (85)$$

Применим операторы (84) и (85) к уравнениям сохранения количества движения смеси газов (72), сохранения массовой концентрации для каждого компонента смеси газов (73), сохранения энергии (74) и, учитывая, что уравнение сохранения массы для смеси газов (71) удовлетворено автоматически, приведем каждое уравнение к стандартной форме.

а) *Приведение уравнения сохранения количества движения смеси газов к стандартной форме*

Запишем каждый член уравнения (72) в новой системе координат ξ и η .

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial y} = \rho u_\delta^3 \rho_\delta \mu_\delta r^{2j} \left(\frac{\partial f}{\partial \eta} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{1}{u_\delta} \frac{du_\delta}{d\xi} \frac{\partial f}{\partial \eta} \right) - \frac{\partial f}{\partial \xi} \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} - \frac{f}{2\xi} \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \right),$$

$$\rho_\delta u_\delta \frac{\partial u_\delta}{\partial x} = \rho u_\delta^3 \rho_\delta \mu_\delta r^{2j} \left(\frac{\rho_\delta}{\rho} \frac{1}{u_\delta} \frac{du_\delta}{d\xi} \right),$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial y} \right) = \frac{\rho u_\delta^3 \rho_\delta \mu_\delta r^{2j}}{2\xi} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\rho \mu}{\rho_\delta \mu_\delta} \frac{\partial f}{\partial \eta} \right).$$

Сокращая на общий множитель $\rho u_\delta^3 \rho_\delta \mu_\delta r^{2j}$ получаем уравнение сохранения количества движения смеси газов

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left(l \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \right) + f \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} + \frac{2\xi}{u_\delta} \frac{du_\delta}{d\xi} \left[\frac{\rho_\delta}{\rho} - \left(\frac{\partial f}{\partial \eta} \right)^2 \right] = 2\xi \left(\frac{\partial f}{\partial \eta} \frac{\partial^2 f}{\partial \xi \partial \eta} - \frac{\partial f}{\partial \xi} \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \right). \quad (86)$$

б) *Приведение уравнения сохранения массовой концентрации для каждого компонента смеси газов к стандартной форме*

Запишем каждый член уравнения (73) в новой системе координат ξ и η .

$$\rho u \frac{\partial c_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial c_i}{\partial y} = \rho u_\delta^2 \rho_\delta \mu_\delta r^{2j} c_{i\delta} \left(\frac{\partial f}{\partial \eta} \left(\frac{\partial z_i}{\partial \xi} + \frac{z_i}{c_{i\delta}} \frac{dc_{i\delta}}{d\xi} \right) - \frac{\partial f}{\partial \xi} \frac{\partial z_i}{\partial \eta} - \frac{f}{2\xi} \frac{\partial z_i}{\partial \eta} \right),$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\mu}{\text{Sc}_i} \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) = \frac{\rho u_\delta^2 \rho_\delta \mu_\delta r^{2j} c_{i\delta}}{2\xi} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{1}{\text{Sc}_i} \frac{\rho \mu}{\rho_\delta \mu_\delta} \frac{\partial z_i}{\partial \eta} \right).$$

Сокращая на общий множитель $\rho u_\delta^2 \rho_\delta \mu_\delta r^{2j} c_{i\delta}$ получаем уравнение сохранения массовой концентрации i -го компонента смеси газов

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{l}{\text{Sc}_i} \frac{\partial z_i}{\partial \eta} \right) + f \frac{\partial z_i}{\partial \eta} - 2z_i \frac{\partial f}{\partial \eta} \frac{d(\ln c_{i\delta})}{d(\ln \xi)} + \frac{2\xi}{\rho u_\delta} \frac{(\dot{w}_{\text{хим}})_i}{c_{i\delta}} \frac{dx}{d\xi} = 2\xi \left(\frac{\partial f}{\partial \eta} \frac{\partial z_i}{\partial \xi} - \frac{\partial f}{\partial \xi} \frac{\partial z_i}{\partial \eta} \right). \quad (87)$$

в) *Приведение уравнения сохранения энергии смеси газов к стандартной форме*

Запишем каждый член уравнения (74) в новой системе координат ξ и η .

$$\frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_{p\delta}} \left(\rho u \frac{\partial T}{\partial x} + \rho v \frac{\partial T}{\partial y} \right) = \frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_{p\delta}} \rho u_\delta^2 \rho_\delta \mu_\delta r^{2j} T_\delta \left(\frac{\partial f}{\partial \eta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \frac{\theta}{T_\delta} \frac{dT_\delta}{d\xi} \right) - \frac{\partial f}{\partial \xi} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} - \frac{f}{2\xi} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right),$$

$$\frac{1}{\bar{c}_{p\delta}} u \rho_\delta u_\delta \frac{\partial u_\delta}{\partial x} = \rho u_\delta^2 \rho_\delta \mu_\delta r^{2j} T_\delta \left(\frac{u_\delta}{\bar{c}_{p\delta} T_\delta} \frac{\rho_\delta}{\rho} \frac{\partial f}{\partial \eta} \frac{du_\delta}{d\xi} \right),$$

$$\frac{\mu}{\bar{c}_{p\delta}} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 = \frac{\rho u_\delta^2 \rho_\delta \mu_\delta r^{2j} T_\delta}{2\xi} \left(\frac{\rho \mu}{\rho_\delta \mu_\delta} \frac{u_\delta^2}{\bar{c}_{p\delta} T_\delta} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \right)^2 \right),$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\mu}{\text{Pr} \bar{c}_{p\delta}} \frac{\partial T}{\partial y} \right) = \frac{\rho u_\delta^2 \rho_\delta \mu_\delta r^{2j} T_\delta}{2\xi} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\rho \mu}{\rho_\delta \mu_\delta} \frac{1}{\text{Pr} \bar{c}_{p\delta}} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right),$$

$$\sum_i \frac{c_{pi}}{\bar{c}_{p\delta}} \frac{\mu}{\text{Sc}_i} \frac{\partial c_i}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\rho u_\delta^2 \rho_\delta \mu_\delta r^{2j} T_\delta}{2\xi} \left(\sum_i \frac{c_{pi}}{\bar{c}_{p\delta}} c_{i\delta} \frac{\rho \mu}{\rho_\delta \mu_\delta} \frac{1}{\text{Sc}_i} \frac{\partial z_i}{\partial \eta} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right).$$

Сокращая на общий множитель $\rho u_\delta^2 \rho_\delta \mu_\delta r^{2j} T_\delta$ получаем уравнение сохранения энергии смеси газов

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_{p\delta}} \frac{l}{\text{Pr}} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right) + \frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_{p\delta}} f \frac{\partial \theta}{\partial \eta} - \sum_i \left[\frac{2\xi (\dot{w}_{\text{хим}})_i}{\rho u_\delta (d\xi/dx) \bar{c}_{p\delta} T_\delta} \frac{h_i}{\bar{c}_{p\delta} T_\delta} \right] + \\ & + l \frac{u_\delta^2}{\bar{c}_{p\delta} T_\delta} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \right)^2 + \sum_i \frac{c_{pi}}{\bar{c}_{p\delta}} c_{i\delta} \frac{l}{\text{Sc}_i} \frac{\partial z_i}{\partial \eta} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = \\ & = \frac{\partial f}{\partial \eta} \left[2 \left(\frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_{p\delta}} \right) \theta \frac{d(\ln T_\delta)}{d(\ln \xi)} + 2 \left(\frac{u_\delta^2}{\bar{c}_{p\delta} T_\delta} \right) \frac{\rho_\delta}{\rho} \frac{d(\ln u_\delta)}{d(\ln \xi)} \right] + 2 \frac{\bar{c}_p}{\bar{c}_{p\delta}} \xi \left(\frac{\partial f}{\partial \eta} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} - \frac{\partial f}{\partial \xi} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right). \end{aligned} \quad (88)$$

3. Физико-химические превращения продуктов разложения

Простейшими представителями разрушающихся теплозащитных покрытий КА считаются однородные полимерные материалы, типа полиэтилена, фторопласта, полиметилметакрилата (оргстекла) и т. д. Они обладают сравнительно низкой температурой разложения (~1000 К) и хорошими теплоизолирующими свойствами. Например, состав газообразных продуктов термического разложения смолы по мере их фильтрации в пористом материале может изменяться в зависимости от вида кристаллической решетки (рис.4).

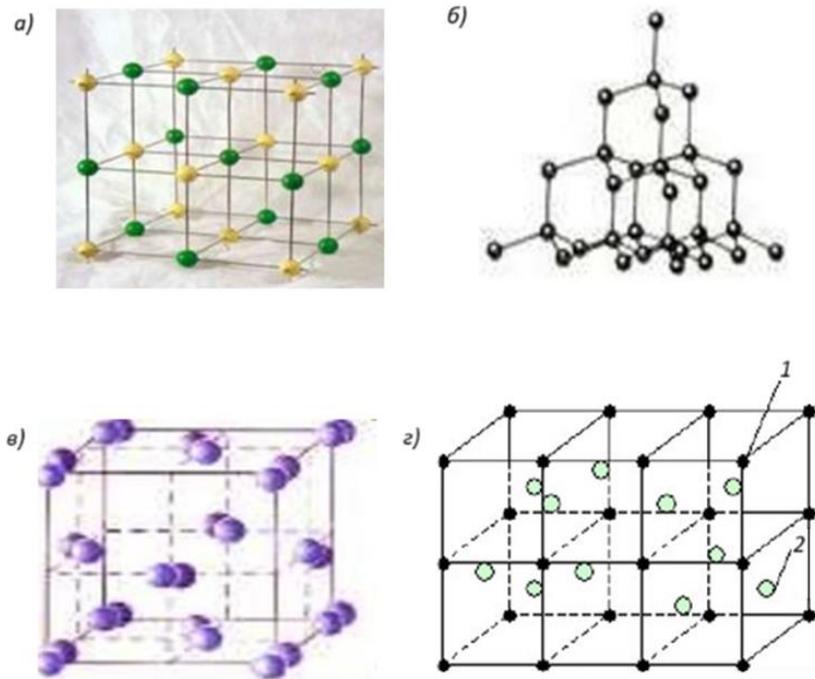


Рис. 4. Типы кристаллических решеток. Типы решеток: а) ионная, б) атомная, в) молекулярная, г) металлическая.

Тепловой эффект ΔQ_i^* , а также масса выделившегося при физико-химическом превращении газа G_g связаны с массой исходного материала. Как правило, они определяются скоростью перемещения изотермы $T = T^*$ в направлении непрогретого слоя. Если принять координату этой изотермы индексом y^* , то скорость ее изменения $dy^*/d\tau$ должна складываться из двух слагаемых: линейной скорости перемещения внешней поверхности и скорости увеличения глубины прогрева в движущейся с поверхностью системе отсчета:

$$\frac{dy^*}{d\tau} = v + \frac{\partial y^*}{\partial x}. \quad (89)$$

Процесс смещения зоны физико-химических превращений в глубь теплозащитного покрытия можно связать со скоростью изменения температуры во времени:

$$\frac{dy^*}{d\tau} \equiv \frac{\partial y^*}{\partial \tau}; \quad \frac{dT}{d\tau} = \frac{\partial T}{\partial \tau} + v_\infty \frac{\partial T}{\partial y}. \quad (90)$$

Когда тепловой эффект ΔQ^* связан со скоростью изменения массы исходного теплозащитного материала, то формула с учетом ΔH^* – теплового эффекта физико-химического превращения имеет вид:

$$\Delta Q_i^* = \Delta H^* \frac{d\rho}{dT} \approx \left(\Delta H^* \frac{d\rho}{dT} \right) \frac{dT}{d\tau}, \quad (91)$$

где расход продуктов разложения определяется выражением:

$$G_g = \int_{-\infty}^y \frac{d\rho}{d\tau} dy \approx \rho_0 \Gamma \left(\frac{dy^*}{d\tau} + v_\infty \right). \quad (92)$$

Параметр Γ , в уравнение (92) характеризует газификацию и обозначает долю исходного твердого вещества. Распределение плотности по толщине зоны физико-химических превращений имеет вид $\rho_s = \rho_0(1-\Gamma)$.

Здесь параметр газификации материала Γ и производная $\frac{d\rho}{dT}$ в уравнениях (91) и (92) связаны с текущей температурой T . Обычно достаточно хорошее соответствие с действительностью дают следующие формулы:

$$\Gamma = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{T-T^*}{\Delta T^*} \right] \Gamma_k, \quad \frac{d\rho}{dT} = \rho_0 f(T, T^*) = \rho_0 \frac{3}{4\Delta T^*} \left[1 - \left(\frac{T-T^*}{\Delta T^*} \right)^2 \right], \quad (93)$$

где $0 \leq \Gamma \leq \Gamma_k$; Γ_k – предельный коэффициент газификации, ΔT^* – полуинтервал температур физико-химического превращения.

Аппроксимации (93) справедливы только внутри зоны физико-химических превращений, для вне - используются выражения:

$$T < (T^* - \Delta T^*) \Gamma = 0, \quad \frac{d\rho}{dT} = 0; \quad T > (T^* + \Delta T^*) \Gamma = \Gamma_k, \quad \frac{d\rho}{dT} = 0.$$

Введенные в уравнениях (91) и (93) параметры ΔH^* и Γ_k характеризуют физико-химические свойствами композиционного материала, и относятся к единице массы исходного материала. Здесь ΔQ^* зависит от скорости физико-химического превращения (91), а потому является величиной переменной. Константа Γ_k определяет долю газообразных продуктов. Если систему координат, как и в [3], связать с перемещающейся за счет уноса массы внешней поверхностью тела, то в уравнении теплопроводности появляется дополнительный «конвективный» член, пропорциональный $v_\infty (\partial T / \partial y)$. Физически это соответствует переносу тепла за счет поступления единичной массы твердого вещества со скоростью v_∞ , равной скорости тепломассопереноса. Газообразные продукты разложения поглощают определенное количество тепла, пропорциональное $G_g (\partial T / \partial y)$, тем самым в уравнении теплопроводности появляется дополнительный конвективный член [4-5] связанный с объемным стоком тепла ΔQ^* обусловленным тепломассопереносом. В этом случае, общее уравнение сохранения энергии внутри разрушающегося композиционного материала примет вид:

$$(\rho c)_\Sigma \frac{\partial T}{\partial y} + (\rho c)_\Sigma v_\infty \frac{\partial T}{\partial y} + \Delta Q^* = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_\Sigma \frac{\partial T}{\partial y} \right). \quad (94)$$

Параметр c_g соответствует теплоемкости газообразных продуктов при тепломассообмене. Плотность газа, заполняющего пористый каркас, много меньше плотности твердой фазы ρ_s , поэтому можно ограничиться следующим соотношением $(\rho c)_\Sigma = (\rho c)_0(1-\Gamma)$.

Учитывая соотношение (91), целесообразно объединить член ΔQ^* с другими членами уравнения, пропорциональными $dT/d\tau$.

$$\left[(\rho c)_{\Sigma} + \rho_0 \Delta H^* f(T, T^*) \right] \left(\frac{\partial T}{\partial \tau} + v_{\infty} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + c_g G_g \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{\Sigma} \frac{\partial T}{\partial y} \right) \quad (95)$$

Для случая $dT/d\tau = 0$ предполагается, что $(\Delta T^* \rightarrow 0)$. При этом уравнение (6) преобразуется в систему двух уравнений [7-9], связанных дополнительным граничным условием на поверхности раздела – фронте разложения:

$$\frac{d}{dy} \left(\lambda_c \frac{dT}{dy} \right) = (\rho c)_c v_{\infty} \frac{dT}{dy} + c_g G_g \frac{dT}{dy}, \quad y < y^*; \quad \frac{d}{dy} \left(\lambda_0 \frac{dT}{dy} \right) = (\rho c)_c v_{\infty} \frac{dT}{dy}, \quad y > y^*. \quad (96)$$

Здесь индекс C обозначает теплофизические свойства слоя, расположенного выше фронта разложения, а индекс 0 – свойства непрореагировавшего материала. Граничные условия на фронте разложения $y = y^*$ должны обеспечивать непрерывность профиля температуры при переходе через фронт разложения. При этом величина теплового потока претерпевает разрыв, что связано с наличием теплового эффекта ΔH^* : $T(y^* - 0) = T(y^* + 0) = T^*$;

$$\lambda_c \frac{dT}{dy} \Big|_{y^*-0} - \lambda_0 \frac{dT}{dy} \Big|_{y^*+0} = -\rho_0 \bar{v}_{\infty} \Delta H^*. \quad (97)$$

Допустим далее, что теплофизические свойства как перед фронтом разложения, так и после него не зависят от температуры, тогда с учетом (93) граничного условия и интегралы уравнений (91) примут вид:

$$\begin{aligned} -\lambda_c \frac{dT}{dy} &= \left[(\rho c)_c \bar{v}_{\infty} + c_g G_g \right] (T - T^*) + (\rho c)_0 \bar{v}_{\infty} (T^* - T_0) + \rho_0 \bar{v}_{\infty} \Delta H^* = \rho_0 \bar{v}_{\infty} (c_{\text{экс}} (T - T_0) + \Delta H^*); T > T^* \\ -\lambda_c \frac{dT}{dy} &= (\rho c)_c v_{\infty} (T - T_0). \end{aligned} \quad (98)$$

В уравнениях (98) используется эквивалентная теплоемкость материала, определяемая при $y \leq y^*$ (или $T > T^*$) как $c_{\text{экс}} = c_0(1 - \Gamma) + c_g \Gamma$. При $y > y^*$ (или $T > T^*$) она переходит в обычную теплоемкость неразложившегося вещества $c_{\text{экс}} = c_0$. Соотношения (98) легко обобщаются на случай произвольной зависимости теплофизических свойств от температуры. В частности, можно показать, что при квазистационарном прогреве и разрушении теплозащитного материала тепловой поток (рис. 5), идущий на нагрев внутренних слоев, в общем случае записывается как:

$$q_{\lambda} = -\lambda_c \frac{\delta T}{\delta y} \Big|_{y=0} = \rho_0 \bar{v}_{\infty} \int_{T_0}^{T_p} c_{\text{экс}} dT + \rho_0 \bar{v}_{\infty} \Delta H^* \quad (99)$$

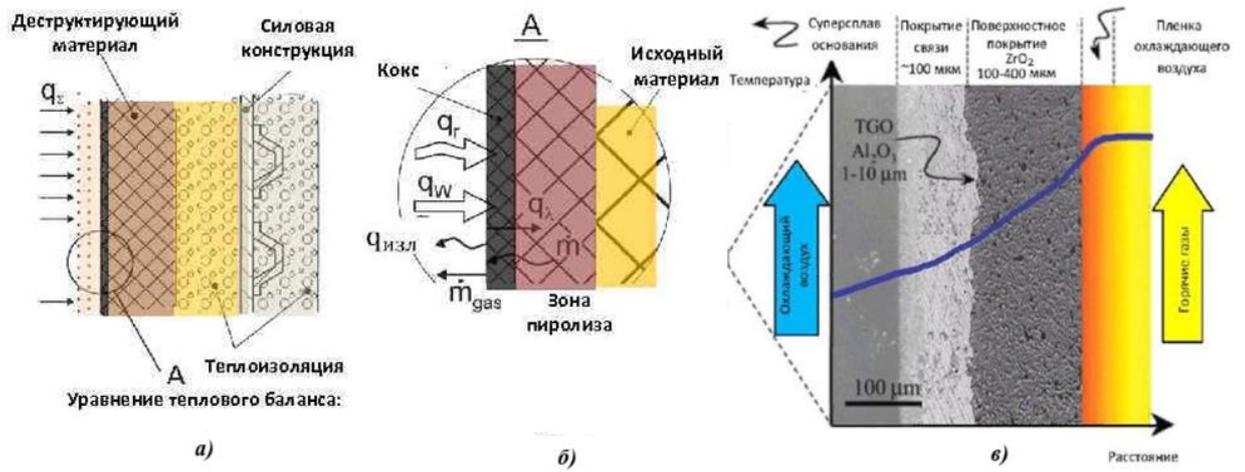


Рис. 5. Схема квазистационарного разрушения материала при наличии области физико-химических превращений, при абляционной теплозащите (коксообразующий материал).

Здесь $q_{\Sigma^0} = q_{изл} + q_{обл} + q_{субл} + q_{нагр} + q_{энд} - q_{экз}$,

$$C(T) \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} (\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x}) - P(T, \frac{\partial T}{\partial \tau}) \frac{\partial T}{\partial x} - S(T, \frac{\partial T}{\partial \tau})$$

Компоненты в правой части $P(T, \frac{\partial T}{\partial \tau}) \frac{\partial T}{\partial x}$ – внутренняя конвекция; $-S(T, \frac{\partial T}{\partial \tau})$ – тепловые

эффекты физико-химических превращений. Для уравнение (99), можно сделать два вывода:

- 1) тепловой поток, идущий внутрь, зависит только от перепада температур между внешней нагреваемой поверхностью и начальным значением, а также от среднеинтегрального значения эквивалентной теплоемкости.

- 2) тепловые эффекты внутренних физико-химических превращении ΔH^* входят в тепловой баланс наравне с тепловыми эффектами реакций на поверхности независимо от глубины залегания y^* соответствующих фронтов реакций.

Очевидно, что уравнение (99) без существенных трудностей может быть обобщено на случай нескольких фронтов физико-химических превращений внутри теплозащитного материала.

Представляет интерес оценка влияния теплового эффекта ΔH^* п фильтрации газообразных продуктов разложения на интенсивность переноса тепла внутри теплозащитного покрытия. Сравнивая решения уравнения теплопроводности (90) для прококсованного и непрогретого материала, можно показать, что

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_{эфф}} = 1 + \frac{T - T^*}{T - T_0} \Gamma \left(\frac{c_g}{c_0} - 1 \right) + \frac{\Delta H^*}{c_0 (T^* - T_0)}; T > T^* \quad (100)$$

Для рис. 6, соотношение (99) представлено графически. Если влияние теплового эффекта реакции ΔH^* ограничено некоторой окрестностью зоны физико-химических превращений, то поглощение тепла фильтрующимися газами оказывает тем большее влияние на перенос тепла внутри теплозащитного покрытия, чем больше перепад температур $T - T^*$ в прореагировавшей зоне.

Теплоемкость газообразных продуктов разложения может почти вдвое превосходить теплоемкость остатка, поэтому вклад фильтрации оказывается существенным уже при $\Gamma > 0,1$ и

$T > 2T^*$. Учет теплового эффекта физико-химического превращения может оказаться существенным

лишь при выполнении условия: $\left\{ \frac{\Delta H^*}{[c_0(T^* - T_0)]} \right\} > 0,1$.

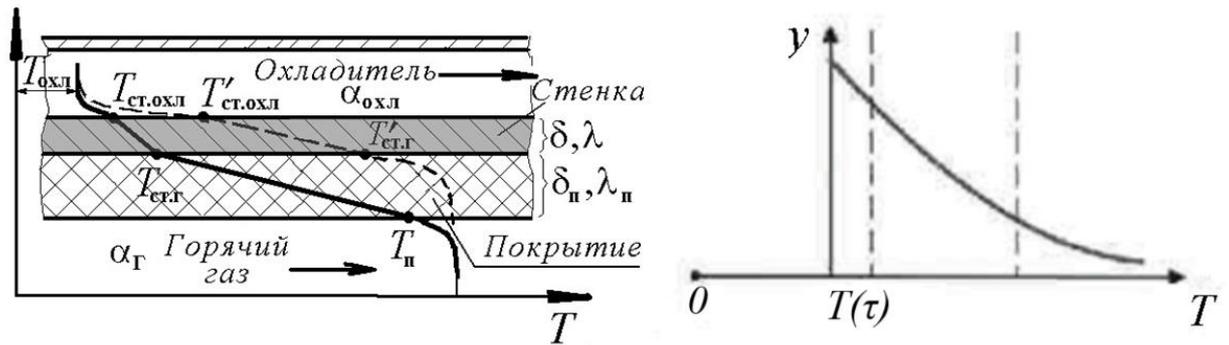


Рис. 6. Схематическое представление зависимости коэффициента эффективной теплопроводности от температуры при наличии внутренних физико-химических превращений.

В прикладных исследованиях иногда приходится оценивать толщины соответствующих слоев, расположенных между зонами физико-химических превращений. Представленные выше уравнения позволяют сделать такую оценку для толщины прореагировавшей зоны $y^* = \delta_c$.

Заключение

Учет нестационарности прогрева для оплавляемых материалов имеет принципиальное значение прежде всего потому, что при равных с другими теплозащитными материалами скоростях уноса массы оплавливающиеся покрытия имеют большее время установления квазистационарного режима. Кроме того, внутри пленки расплава и в прогревом слое у стеклопластиков возможно увеличение эффективного коэффициента теплопроводности за счет переноса тепла излучением. Необходимо отметить что, экспериментальные исследования разрушающихся материалов в основном ограничены условиями обтекания с постоянными параметрами набегающего потока. Стеклообразные материалы отличаются от других покрытий большим разнообразием физических свойств (вязкости, плотности, теплопроводности и т. д.). Поэтому дополнительно изучен вопрос о влиянии этих свойств и их отклонения от заданных «эталонных» значений на основные параметры оплавления: суммарную скорость уноса массы и температуру разрушающейся поверхности. Анализ проводимых исследований показывает, что одним из важнейших их направлений является создание высокотемпературных материалов, входящих в состав одной из ключевых систем тепловой защиты гиперзвукового летательного аппарата. Исследования направлены на разработку композиционных материалов на основе углерода, выдерживающих аэродинамический нагрев до 2 000 °С; жаростойких КМ, выдерживающих кинетический температурный нагрев свыше 1 850 °С; высокотемпературной многослойной теплоизоляции; высокотемпературных полимерных материалов. В перспективе использование таких композитов позволит увеличить время действия системы тепловой защиты на 50%. При использовании в системе тепловой защиты жаростойких композиционных материалов, выдерживающих аэродинамический высокотемпературный нагрев свыше 1 850 °С, основной задачей является обеспечение устойчивого режима полета гиперзвукового ЛА в плотных слоях атмосферы в течение длительного периода времени (0,5-3 ч). В условиях вакуума и высокотемпературной плазмы рационально на композит напылять модифицированный оксид гафния, который затем вступает в

химическую реакцию с молекулами углерода, образуя тем самым защитный слой, состоящий из карбида гафния. Эффективным материалом является жаростойкий на основе прекерамического полимера. Исходный полимер нагревается до температуры 2080 °С, затем добавляется кристаллический карбид кремния. При данной температуре происходит графитизация и насыщение прекерамического полимера молекулами карбида кремния. В итоге получается недорогой теплозащитный материал, обеспечивающий надежную изоляцию поверхности гиперзвукового ЛА при температуре до 2000 °С. Высокотемпературная многослойная теплоизоляция, необходимая для использования на одноразовых и многоразовых гиперзвуковых ЛА, должна иметь небольшой объем и малую массу, выдерживая при этом температуру свыше 1 850 °С. Кроме того, такая теплоизоляция должна надежно работать в условиях разреженной атмосферы. Для этого несколько слоев полученной изоляции помещают в термоизолированный контейнер, предварительно откачав оттуда воздух, чтобы свести к минимуму конвекционный перенос тепла. Работы в области высокотемпературных герметиков проводятся с целью получения новых материалов, выдерживающих многократные термические нагрузки. Предъявляемые к герметикам требования очень высокие, в частности они должны выдерживать высокотемпературные нагрузки (до 1 850 °С). Наряду с исследованиями по созданию композиционных материалов на основе углерода рекомендуется работы направлять по созданию полимерных КМ с целью улучшения абляционных и термостойких свойств. В теоретическом изучении влияния геометрического потока на горение и сублимацию графита исследован широкий диапазон значений энтальпии торможения, местного давления и температуры поверхности в условиях осесимметричных и двумерных течений при больших числах Рейнольдса. Здесь было показано, что путем введения соответствующих безразмерных комплексов точные решения по теплообмену, массообмену и местному сопротивлению трения для отдельных теплозащитных покрытий могут быть представлены в виде простых универсальных алгебраических соотношений, дающих погрешность $\pm 10\%$ по сравнению с точными решениями для всех условий обтекания, представляющих интерес с точки зрения гиперзвукового полета. Новые результаты полезны для определения доли энергии, расходуемой на терморазложение необходимо для корректного расчёта теплового состояния полимеров, применяемых в электромеханических приборах.

Литература

1. Sidnyaev N.I. Review of methods for studying the flow of a hypersonic gas flow around bodies with a collapsing coating // Thermophysics and aeromechanics. 2004. Vol. 11. No. 4. pp. 501-522.
2. Zinchenko V.I., Goldin V.D. Ways to reduce the maximum surface temperatures of bodies made of combined materials during their hypersonic flow//Engineering and Physical Journal. Vol. 97, No. 4. p. 1012.
3. Polezhaev Yu.V., Yurevich F.B. Thermal protection. M.: Energiya, 1976. 392 p.
4. Sidnyaev N.I. Flow around hypersonic aircraft in conditions of surface destruction. Moscow: Fizmatlit, 2017. 302 p.
5. Thermal destruction of materials/ O. F. Shlensky, N. V. Afanasyev, A.G. Shashkov. – M.: Energoatomizdat. 1996. – 288s.
6. Gorsky V.V., Zaprivoda A.V. On the application of a complete thermochemical model of carbon destruction to the problem of carbon fiber destruction under conditions of unsteady heating//TVT. 2014. Vol. 52. No. 2. p. 240.
7. Yoshien A.C. The effects of the deceleration of the external flow, the Archimedean force in a field of variable density on the rate of advance of the sublimation front in the vicinity of the critical point. / A.C. Yoshien // News of universities. Aviation equipment. - 2006. — No. 3. — pp. 26-29.
8. Sidnyaev N.I. Numerical solution of the problem of gas efflux from a closed volume into atmosphere/Technical physics letters, vol. 31, No. 1. 2005, pp. 17-24.
9. Hoffman A.G., Grishin A.M. Theoretical study of thermochemical destruction of graphite in high-enthalpy air // PMTF. 1984. No. 4. p. 107.
10. Skala S. Thermal destruction of heat-protective charring plastic during hypersonic flights / S. Skala, L. Gilbert // Rocket technology. 1962, No. 6. pp. 74-82.
11. Gubta R.N., Yoss J.M., Thompson R.A., Lee K.P. A review of reaction rates and thermodynamic and transport properties for an 11-species air model for chemical and thermal non-equilibrium calculations to 30,000 K. NASA-RP-1232, 1990.
12. Baryshnikov A.S., Popov P.A., Gerasimenko A.B. Instability of the head shock wave and flow due to the curvature of the flow of chemically reacting gas //Engineering Physics Journal. vol. 97, No.2. p. 352.

Подписи к рисункам

Рис.1. Константы скоростей реакций диссоциации $CO_2 + CO_2 = CO + O + CO_2$ в зависимости от температуры. 1 – модель [7], 2 – модель [8], 3 – модель [10-12]

Рис. 2. Константы скоростей реакций диссоциации $CO_2 + M = CO + O + M$ ($M = CO, O_2$) в зависимости от температуры. 1 – модель [7], 2 – модель [8], 3 – модель [10-12].

Рис. 3. Константы скоростей реакций диссоциации $O_2 + M = O + O + M$ ($M = CO, O_2$) в зависимости от температуры. 1 – модель [7], 2 – модель [8], 3 – модель [10-12]

Рис. 4. Типы кристаллических решеток. Типы решеток: а) ионная, б) атомная, в) молекулярная, г) металлическая.

Рис. 5. Схема квазистационарного разрушения материала при наличии области физико-химических превращений, при абляционной теплозащите (коксообразующий материал).

Рис. 6. Схематическое представление зависимости коэффициента эффективной теплопроводности от температуры при наличии внутренних физико-химических превращений.

Сведения об авторах

Сидняев Николай Иванович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой ФН1,

119633 Москва, ул. Чоботовская, 17-58

Телефон: 89629959830

e-mail: sidnyaev@yandex.ru

Подпись 