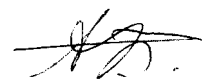


На правах рукописи



Болкисев Андрей Александрович

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
В ПРОГРЕТОМ СЛОЕ СМЕСЕВОГО ТВЁРДОГО ТОПЛИВА
С СУХОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ В ДОВОСПЛАМЕНТЕЛЬНЫЙ ПЕРИОД

01.04.17 — химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте механики Уральского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель:	академик РАН Липанов Алексей Матвеевич
Официальные оппоненты:	Шрагер Эрнст Рафаилович доктор физико-математических наук, профессор Национальный исследовательский Томский государственный университет, декан физико-технического факультета Бабук Валерий Александрович доктор технических наук, профессор Балтийский государственный технический университет «Военмех» им. Д. Ф. Устинова заведующий кафедрой «Космические аппараты и двигатели»
Ведущая организация:	Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН

Защита состоится «27» декабря 2013 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.269.13 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Усова, 7, корпус 8, ауд. 217.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале научно-технической библиотеки ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Автореферат разослан «23» ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.269.13
кандидат технических наук, доцент



А.С. Матвеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности. Смесевые твёрдые топлива (СТТ) нашли широкое применение в ракетной технике и за её пределами (например, в газогенераторных установках). При этом для каждого из приложений необходимы различные характеристики СТТ. Однако, чрезвычайная сложность процессов, сопровождающих воспламенение и горение топлива требует большого объёма дорогостоящей экспериментальной работы для получения топлива с заданными свойствами.

Дальнейшее усовершенствование составов смесевых топлив, способов зажигания и управления горением требует всё более подробного рассмотрения процессов, сопровождающих их воспламенение и горение.

Основы фундаментальной теории воспламенения и горения твёрдых топлив заложены в работах отечественных учёных Н. Н. Семёнова, Я. Б. Зельдовича, А. Ф. Беляева, Д. А. Франк-Каменецкого, В. Б. Новожилова, А. Г. Мержанова, В. Н. Вилюнова и их зарубежных коллег М. Саммерфилда, Д. Б. Сполдинга, Ф. А. Вильямса, М. У. Бэкстеда.

На современном этапе возможности вычислительной техники позволили перейти к детальному моделированию процессов, протекающих при воспламенении и горении. Из таких можно выделить работы Г. М. Нотта, Т. Д. Джексона и Дж. Букмастера, посвящённые моделированию горения безметалльного перхлоратного топлива с учётом его структуры; работы М. Л. Гросса и М. У. Таннера, посвящённые формулировке детальных механизмов химических превращений в газовой фазе, исследованию структуры пламени и моделированию агломерации алюминия; работы С. А. Рашковского, применившего статистический подход к описанию процессов, происходящих при горении СТТ, учитывая неоднородный и случайный характер его структуры; и работы А. М. Липанова, сформулировавшего единую физико-химическую модель горения СТТ, охватывающую этапы от инертного прогрева топлива до выхода на квазистационарный режим горения. Разработкой теоретических основ детального моделирования занимались В. В. Калинин, В. К. Булгаков, В. И. Кодолов, Ю. М. Милёхин, М. У. Бэкстед, Р. Л. Дерр, С. Ф. Прайс.

Эти работы опираются на богатый экспериментальный материал, предоставленный, в значительной степени, отечественными исследователями: Г. Б. Манелисом и В. А. Струниным, Н. Е. Ермолиным и О. П. Коробейничевым, В. П. Синдицким и В. Ю. Егоршевым, в области исследования горения энергетических материалов, П. Ф. Похилом и В. А. Бабуком по агломерации алюминия. Среди их зарубежных коллег в области исследования горения энергетических материалов наиболее известны М.-Ч. Лин, Т. Л. Боггс и Н. Кубота, Л. Т. Де Люка и Л. Галфетти по агломерации и горению алюминия, остаются актуальными работы С. Л. Мадорского, Х. Арисавы и Т. Б. Брилла по горению полимерных материалов.

Несмотря на значительный объём как экспериментальных, так и теоретических исследований, некоторые аспекты процессов оказались недостаточно изученными. К таковым относится неравномерное распределение алюминия в

топливном заряде, наличие полимерного каркаса, взаимосвязь между горением рассматриваемого фрагмента топлива и процессами в камере сгорания, чему и посвящена данная работа.

Объектом исследования являются физико-химические процессы, протекающие в СТТ в довоспламенительный период.

Предмет исследования составляют физико-химические и математические модели этих процессов, численные методы решения соответствующих систем уравнений и имеющие место основные закономерности рассматриваемых процессов

Цель работы состоит в разработке моделей и установлении закономерностей физико-химических процессов, протекающих в прогретом слое СТТ в довоспламенительный период.

Для достижения этих целей решаются следующие **задачи**:

- построение алгоритма моделирования структуры СТТ;
- реализация численного метода решения уравнения теплопроводности и проведение численного эксперимента по моделированию инертного прогрева СТТ;
- разработка и реализация метода решения систем уравнений химической кинетики;
- формулировка модели теплового разложения связующего СТТ с учётом образования полимерного каркаса;
- проведение численного эксперимента по моделированию линейного пиролиза связующего;
- разработка и реализация численного алгоритма расчёта течения газов в порах связующего при пиролизе; проведение соответствующего численного эксперимента.

Научная новизна работы заключается в том, что

- разработан новый алгоритм моделирования структуры композитных материалов, позволяющий учесть их характерные особенности (например, наличие ровного ряда частиц на границе СТТ, или распределение частиц по кластерам);
- впервые проведено моделирование инертного прогрева СТТ в трёхмерной постановке с явным выделением частиц алюминия;
- разработаны новые явные методы решения жёстких систем уравнений химической кинетики, гарантирующие ограниченность и положительность решений;
- впервые сформулирована простая модель образования и распада полимерного каркаса при пиролизе полибутадиена;
- впервые получены параметры течения в порах СТТ при пиролизе связующего.

Теоретическая значимость работы заключается в создании универсального алгоритма упаковки твёрдых частиц; обосновании существенной роли неравномерности распределения частиц алюминия при инертном прогреве СТТ; получении простой модели пиролиза полибутадиена; формулировке нового класса методов решения систем уравнений химической кинетики.

Практическая ценность работы: результаты, полученные в диссертации, могут быть использованы для моделирования структуры различных ком-

позитных материалов, в том числе СТТ, для усовершенствования состава СТТ и методов его зажигания.

Методы исследования включают в себя конечно-объёмные методы численного решения нестационарных задач химической кинетики, теплопроводности и газовой динамики, и метод случайного поиска решения задачи упаковки твёрдых частиц.

На защиту выносятся

- алгоритм моделирования структуры СТТ на основе метода случайного поиска;
- результаты расчёта инертного прогрева СТТ с явным выделением частиц алюминия;
- новые явные методы решения систем уравнений химической кинетики;
- математическая модель термического разложения полибутадиена и результаты численного моделирования образования полимерного каркаса;
- численный метод совместного моделирования теплопроводности, пиролиза, порообразования и течения газов в порах связующего при его термическом разложении и результаты расчётов.

Личным вкладом автора является разработка представленных в диссертации методов моделирования структуры СТТ, решения систем уравнений химической кинетики и совокупной системы уравнений теплопроводности, химической кинетики, диффузии и газовой динамики, описывающей пиролиз связующего; разработка модели термического разложения полибутадиена; реализация численных алгоритмов и выполнение моделирования. Определение общей структуры исследования и анализ полученных результатов выполнены под руководством академика А. М. Липанова.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием фундаментальных законов сохранения, апробированными методами решения, сопоставлением результатов расчётов с экспериментальными данными, результатами расчётов других исследователей и известными точными решениями модельных задач.

Апробация результатов. Основное содержание работы работы докладывалось и обсуждалось на Междисциплинарной конференции совета молодых ученых УрО РАН (Ижевск, 2013 г.), III Информационной школе молодого ученого (Екатеринбург, 2013 г.), Всероссийской конференции по математике и механике, посвящённой 135-летию ТГУ и 65-летию мех.-мат. ф-та (Томск, 2013 г.), научных семинарах и конкурсах ИМ УрО РАН (2011, 2012, 2013 гг.) и ТГУ (2013 г.).

Основное содержание диссертации представлено в 7 печатных работах, из них 4 в журналах, рекомендованных ВАК для публикации научных результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук.

Структура и объём работы.

Диссертация состоит из введения, 6 разделов, заключения и списка литературы из 94 наименований; содержит 93 страницы, 45 рисунков и 5 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы и отражено текущее состояние исследований в этой области, сформулированы цели и задачи исследования, указаны практическая и теоретическая значимость и новизна полученных результатов, представлены защищаемые автором положения.

В первом разделе поставлена нульмерная задача внутренней баллистики, используемая для получения нестационарных граничных условий на границе канала заряда в течение довоспламенительного периода и представлены результаты модельного расчёта.

Второй раздел посвящён разработке метода моделирования структуры СТТ, позволяющего получить характерное для твёрдых топлив пространственное распределение частиц окислителя и металла в полимерном связующем. Необходимость разработки нового метода обусловлена тем, что применяемые сейчас подходы основываются либо на алгоритмах плотной случайной упаковки, либо на упаковке упругих сфер; первый подход разрушает кластеры частиц, второй — приводит к слишком крупным кластерам.

Предлагаемый метод основывается на решении задачи минимизации целевой функции $E(\Sigma) = W(\Sigma) + Q(\Sigma)$, являющейся суммой мер пересечений частиц между собой и с запрещёнными областями (1) с прибавленной к ней неположительной штрафной функцией (2), задающей дополнительные особенности упаковки (например, выстраивание частиц вдоль какой-либо плоскости или распределение по кластерам).

$$W(\Sigma) = \sum_{i=1}^N \left(\text{mes}(S_i(\mathbf{x}_i, \boldsymbol{\alpha}_i) \cap \Omega_{Pi}) + \sum_{j=i+1}^N \text{mes}(S_i(\mathbf{x}_i, \boldsymbol{\alpha}_i) \cap S_j(\mathbf{x}_j, \boldsymbol{\alpha}_j)) \right) \quad (1)$$

$$\begin{cases} Q(\Sigma) \leq 0 \\ Q(\Sigma) = 0, \quad W(\Sigma) > 0 \end{cases} \quad (2)$$

Здесь Σ — конфигурация частиц $\Sigma = \{\langle S_i, \mathbf{x}_i, \boldsymbol{\alpha}_i \rangle, i = 1, \dots, N\}$, $S_i(\mathbf{x}_i, \boldsymbol{\alpha}_i)$ — отдельная частица, представляющая собой область $S_i \subset \mathbb{R}^3$, перенесённую на вектор $\mathbf{x}_i$ и повернутую на углы $\boldsymbol{\alpha}_i$ относительно своего центра масс.

Данная задача может быть эффективно решена методом случайного поиска. На рисунке 1 показано сравнение распределения частиц по кластерам, полученного методом случайного поиска (СП) с методом вязкой суспензии (ВС) С. А. Рашковского ¹⁾ для случая упаковки равновеликих сфер с плотностью 0,5. Видно, что метод вязкой суспензии приводит к получению очень крупных кластеров частиц, тогда как с помощью случайного поиска можно получить более реалистичные распределения частиц по кластерам. На рисунке 2 показан пример упаковки с дополнительным условием в виде выстраивания частиц вдоль границы $x = 0$.

¹⁾ Рашковский С. А. Структура гетерогенных конденсированных смесей // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35. № 5. С. 65–74.

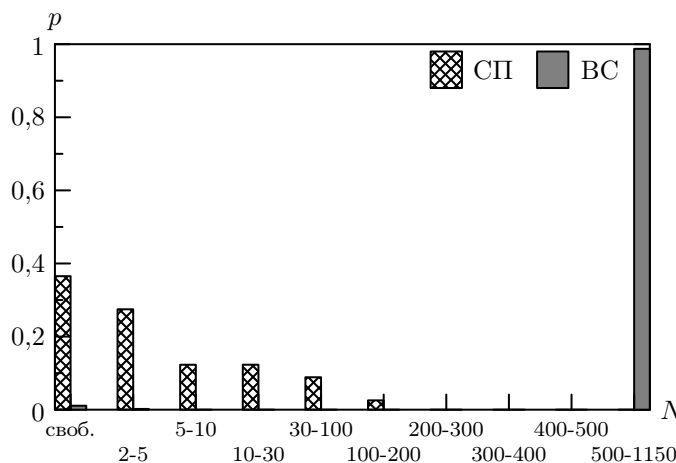


Рисунок 1 – Доли частиц в кластерах различного размера

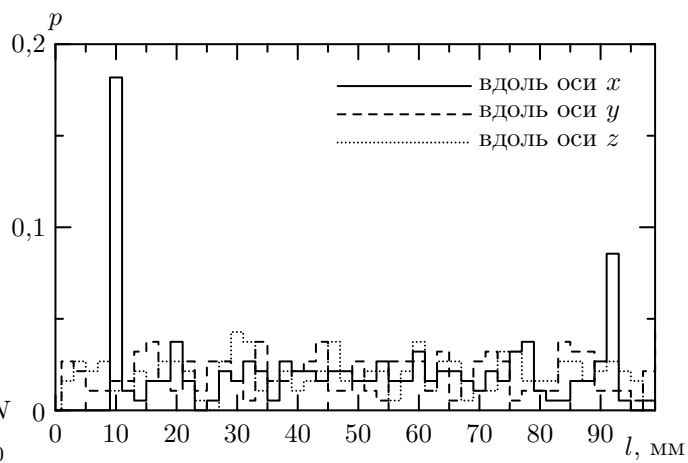


Рисунок 2 – Относительные частоты появления частиц в различных диапазонах расстояний от границы расчётной области

Рисунок 3 показывает в разрезе смоделированную упаковку, которая используется в дальнейшем, а рисунок 4 — распределение частиц алюминия по кластерам различного размера в этой упаковке (для случаев, когда соприкасающимися считаются частицы, находящиеся на расстоянии меньше 0,5 мкм и 0,1 мкм).

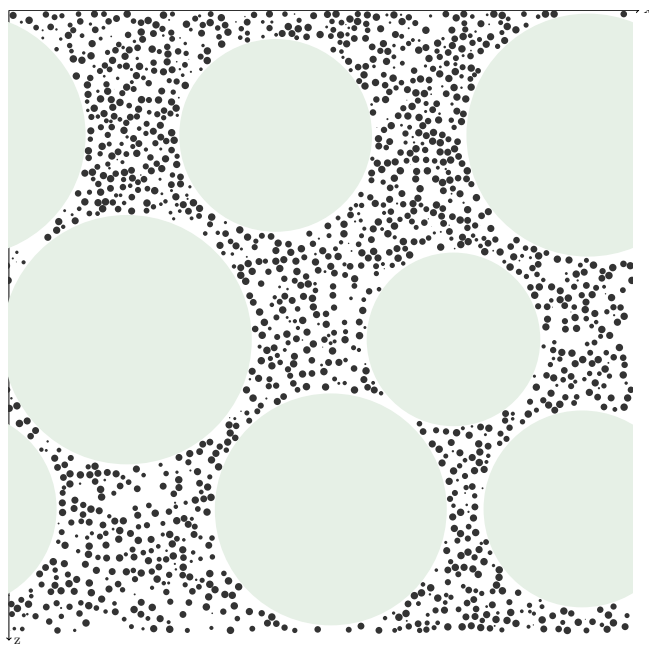


Рисунок 3 – Результат моделирования

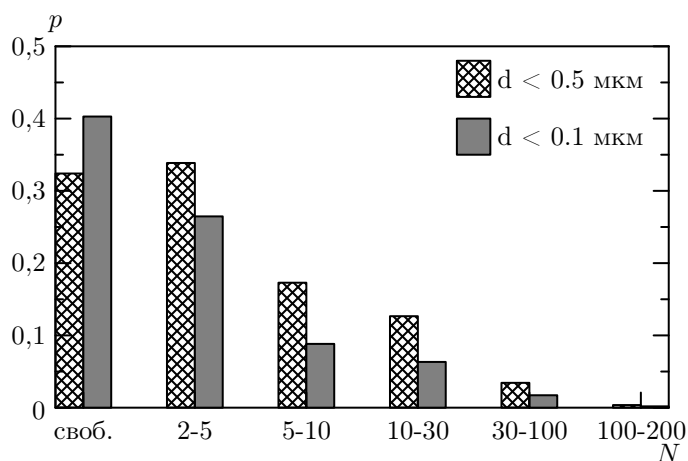


Рисунок 4 – Доли частиц в кластерах различного размера смоделированной упаковки

В третьем разделе представлено моделирование инертного прогрева твёрдого топлива в трёхмерной постановке с выделением частиц окислителя (ПХА) и металла (алюминий). Ранее такая задача решалась лишь в двухмерной постановке и с искусственным распределением частиц в полимерной матрице ¹⁾ ²⁾; в зарубежной литературе частицы алюминия явно не выделяют,

¹⁾ Алиев А. В., Суворов С. В. Моделирование процессов теплопроводности в среде с существенно неоднородными свойствами // Вестник ИжГТУ. 2009. № 4. С. 182–186.

²⁾ Глушков Д. О., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А. Численное моделирование твердофазного зажигания металлизированного конденсированного вещества нагретой до высоких температур частицей // Химическая физика. 2011. № 12. С. 35–41.

используется осреднение по всей области кармана ¹⁾ .

Производится численное интегрирование уравнения

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right),$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} x = 0, x = L_x : \quad \frac{\partial T}{\partial x} &= 0, & y = 0, y = L_y : \quad \frac{\partial T}{\partial y} &= 0, \\ z = 0 : \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial z} &= -q, & z \rightarrow \infty : \quad \frac{\partial T}{\partial z} &= 0, \end{aligned}$$

где $c = (x, y, z)$, $\lambda = \lambda(x, y, z)$, $\rho = \rho(x, y, z)$ — соответственно удельная теплоёмкость, теплопроводность и плотность вещества, q — плотность теплового потока к поверхности.

Дискретизация производится методом конечных объёмов на равномерной прямоугольной сетке с осреднением теплофизических характеристик внутри контрольных объёмов по следующим формулам:

$$\begin{aligned} \overline{c\rho} &= \alpha_{ox}(c\rho)_{ox} + \alpha_m(c\rho)_m + \alpha_b(c\rho)_b \\ (\overline{\lambda})^{-1} &= \frac{\alpha_{ox}}{\lambda_{ox}} + \frac{\alpha_m}{\lambda_m} + \frac{\alpha_b}{\lambda_b} \end{aligned}$$

Разностные уравнения решаются по неявной разностной схеме с расщеплением по направлениям. Механические и теплофизические свойства СТТ и его компонентов предполагаются постоянными во время прогрева.

Для обеспечения достоверности контролируется выполнение закона сохранения энергии и производится сопоставление численного решения с известным аналитическим для модельной задачи. Сходимость численного решения с точностью 0,1% достигнута при шаге сетки 1,6 мкм по пространственным направлениям и шаге интегрирования по времени 10^{-5} с.

Профили температуры по глубине заряда и на его поверхности показаны на рисунках 5 и 6, а распределение температуры на поверхности — на рисунке 7.

На рисунках 6 и 7 видно, что области близ частиц ПХА (тёмного цвета на рисунке 7) имеют намного более высокую температуру, нежели области, заполненные частицами алюминия (по данным рисунка 5, разница температур составляет до 50 К). В силу большой теплопроводности частиц алюминия, они выступают в качестве «стоков» тепла и окружающая их связка также плохо прогревается. Таким образом, можно ожидать, что воспламенение поверхности топлива будет носить очаговый характер, а сами очаги воспламенения будут находиться в связующем, покрывающем частицы ПХА вблизи поверхности канала заряда.

¹⁾ Tanner M. W. Multidimensional Modeling of Solid Propellant Burning Rates and Aluminium Agglomeration and One-dimensional Modeling of RDX/GAP and AP/HTPB. / Ph. D. diss. Brigham Young University, 2008.

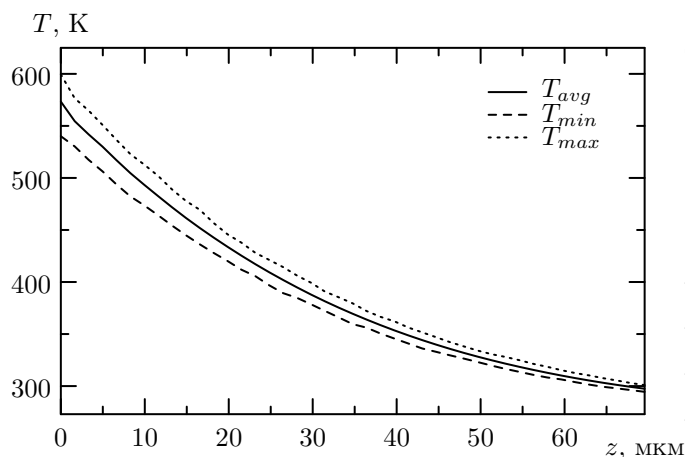


Рисунок 5 – Максимальная, минимальная и усреднённая температура в сечениях $z = \text{const}$

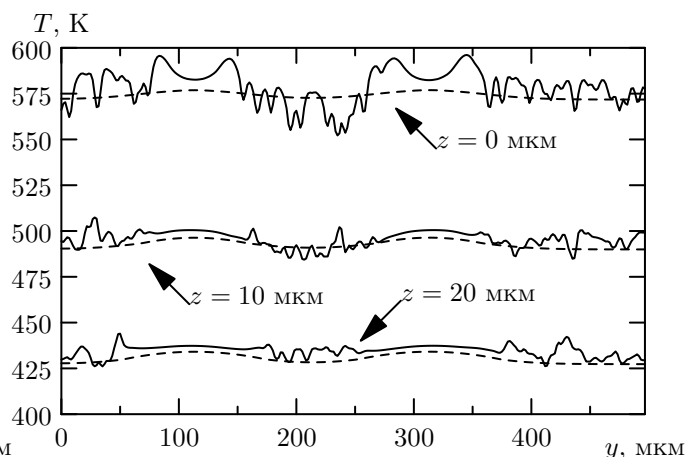


Рисунок 6 – Профили температуры в сечении $x = 330$ мкм на различной глубине

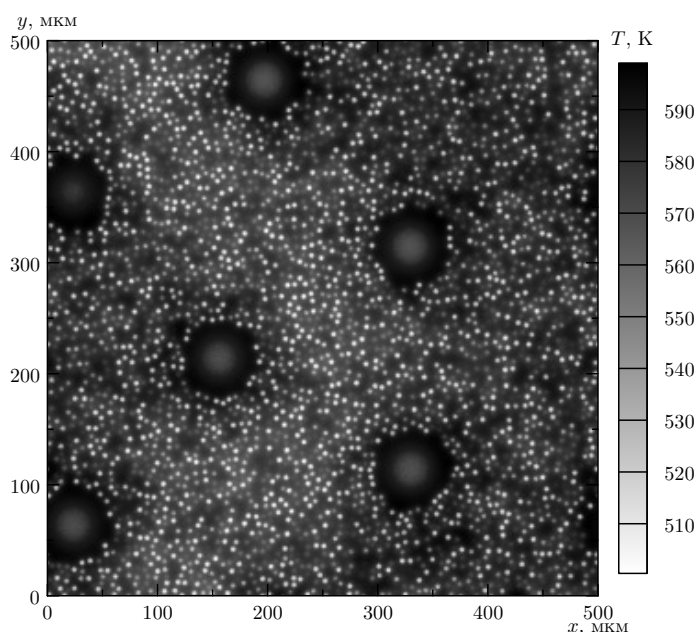


Рисунок 7 – Распределение температуры на поверхности канала заряда
теплофизических параметров в области кармана на расчётное время воспламенения.

топливного заряда
Также рисунки 5 и 6 иллюстрируют роль частиц алюминия как тепловых мостиков; частицы алюминия, имея большую теплопроводность, чем связующее и ПХА, образуют в промежутках между частицами ПХА кластеры, по которым тепло проникает вглубь топлива; на глубине около 10 мкм температура частиц металла выше температуры частиц окислителя и окружающего связующего приблизительно на 30 К.

Между тем, не установлено существенного влияния осреднения

Четвёртый раздел содержит описание новых явных методов решения систем уравнений химической кинетики, основанных на приближениях квазистационарного состояния и частичного равновесия. Преимуществом этих методов по сравнению с неявными является меньшее число операций на каждую итерацию (с линейной зависимостью числа операций от количества веществ или реакций) и гарантированность положительности и ограниченности концентраций веществ.

Приближение частичного равновесия (quasi steady state, QSS) ¹⁾ рассматривает систему необратимых реакций вида

$$\sum_{i=1}^N \alpha_{ip} A_i \rightarrow \sum_{i=1}^N \beta_{ip} A_i, \quad p = 1, \dots, N_r$$

¹⁾ Young T. R., Boris J. P. A numerical technique for solving stiff ordinary differential equations associated with the chemical kinetics of reactive-flow problems // The Journal of Physical Chemistry. 1977. Vol. 81. N 25. P. 2424– 2427.

(обратимые реакции рассматриваются как пары необратимых), в котором дифференциальные уравнения для концентрации каждого из веществ

$$\frac{dy_i}{dt} = - \sum_{p=1}^{N_r} \left(\alpha_{ip} \cdot k_p \prod_{j=1}^N y_j^{\alpha_{jp}} \right) + \sum_{p=1}^{N_r} \left(\beta_{ip} \cdot k_p \prod_{j=1}^N y_j^{\alpha_{jp}} \right)$$

записываются в виде

$$\frac{dy_i}{dt} = P_i(\mathbf{y}) - D_i(\mathbf{y}) \cdot y_i,$$

а вся система уравнений расщепляется на два этапа — расходный и приходный:

$$\begin{cases} \frac{d\hat{y}_i}{dt} = -D_i(\hat{\mathbf{y}}) \cdot \hat{y}_i, \\ \frac{dy_i}{dt} = P_i(\hat{\mathbf{y}}). \end{cases}$$

В предположении, что $D_i(\hat{\mathbf{y}}(t)) \approx D_i(\mathbf{y}^{(0)})$ на протяжении шага Δt для расходного этапа можно получить аналитическое решение

$$\hat{y}_i(t) \approx y_i^{(0)} e^{-D_i(\mathbf{y}^{(0)})t}, \quad t \in [0, \Delta t],$$

из которого определяется расход вещества в каждой из реакций

$$\Delta_p^- y_i = \frac{D_{ip}}{D_i} y_i^{(0)} (1 - e^{-D_i \Delta t}),$$

$$D_{ip} = \alpha_{ip} \cdot k_p \left(y_i^{(0)} \right)^{\alpha_{ip}-1} \prod_{j=1, j \neq i}^N \left(y_j^{(0)} \right)^{\alpha_{jp}}.$$

Величины $\Delta_p^- y_i$ необходимо согласовать со стехиометрическими соотношениями, введя переменные развития процесса (progress variables), исходя из того, что ход реакции контролируется веществом, находящимся в недостатке:

$$\lambda_p = \min_j \left\{ \frac{\Delta_p^- y_j}{\alpha_{jp}} \right\}.$$

И, так как скорости реакций на обоих этапах расчёта должны быть равны, на основе этих переменных можно записать значения концентраций на следующем шаге интегрирования:

$$y_i = y_i^{(0)} + \sum_{p=1}^{N_r} \lambda_p (\beta_{ip} - \alpha_{ip})$$

Этот метод (далее обозначаемый c-QSS, от conservative QSS) хорошо справляется с жёсткими системами и близкими к нулю концентрациями, однако деградирует при наличии быстрых реакций, находящихся в равновесии. Тогда можно воспользоваться методом на основе подхода частичного равновесия (partial equilibrium, PE)¹⁾.

¹⁾ Mott D. R. New Quasi-Steady State and Partial-Equilibrium Methods for Integrating Chemically Reacting Systems / Ph. D. Diss. The University of Michigan, 1999.

В нём обратимые химические реакции в механизме рассматриваются независимо друг от друга, а система уравнений для каждой из реакций

$$\frac{dy_i}{dt} = \nu_{ip} \left(k_{fp} \prod_{j=1}^N y_j^{\alpha_{jp}} - k_{bp} \prod_{j=1}^N y_j^{\beta_{jp}} \right), \nu_{ip} = \beta_{ip} - \alpha_{ip}$$

с помощью стехиометрических соотношений приводится к одному уравнению для переменной развития процесса этой реакции

$$\frac{d\lambda_p}{dt} = k_{fp} \prod_{j=1}^N (y_j^{(p-1)} - \alpha_{jp} \lambda_p)^{\alpha_{jp}} - k_{bp} \prod_{j=1}^N (y_j^{(p-1)} + \beta_{jp} \lambda_p)^{\beta_{jp}}.$$

которое может быть записано в виде

$$\frac{d\lambda_p}{dt} = \sum_{n=0}^K a_n \lambda_p^n$$

и имеет аналитические решения ($q = a_1^2 - 4a_2a_0$ при $n = 2$)

$$\lambda_p(t) = \begin{cases} \frac{a_0}{a_1}(e^{a_1 t} - 1), & n = 1 \\ -\frac{a_0(a_1/\sqrt{q} + 1)(e^{t\sqrt{q}} - 1)}{2a_2a_0(e^{t\sqrt{q}} + 1)/\sqrt{q} - a_1(a_1/\sqrt{q} + 1)}, & n = 2 \end{cases}$$

Случай $n > 2$ можно привести к $n = 2$ исходя из того, что для достаточно малых Δt

$$y^{(0)} \pm \nu \lambda(\Delta t) \approx y^{(0)}.$$

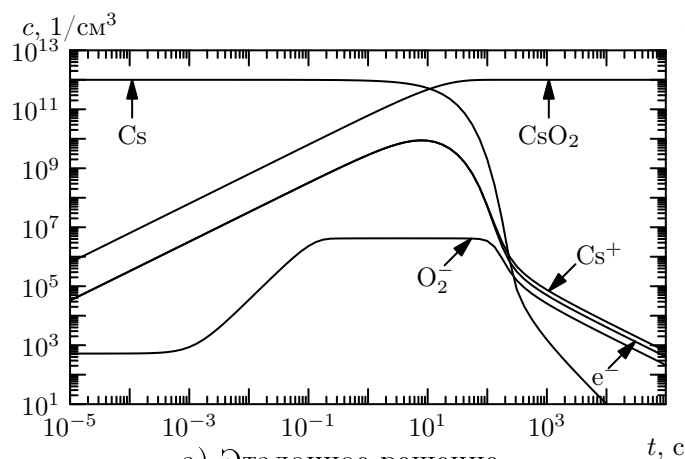
Тогда, вводя оператор перехода между этапами $R_p^{\Delta t}$, соответствующими расчёту каждой реакции, алгоритм расчёта одной итерации можно сформулировать следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathbf{y}^{(p)} &= R_p^{\Delta t} \mathbf{y}^{(p-1)}, \\ R_p^{\Delta t} \mathbf{y}^{(p-1)} &:= \mathbf{y}^{(p-1)} + \boldsymbol{\nu}_p \lambda_p(\mathbf{y}^{(p-1)}, \Delta t), \\ \mathbf{y} &= R_1^{\Delta t/2} \dots R_{N_r-1}^{\Delta t/2} R_{N_r}^{\Delta t} R_{N_r-1}^{\Delta t/2} \dots R_1^{\Delta t/2} \mathbf{y}^{(0)}. \end{aligned}$$

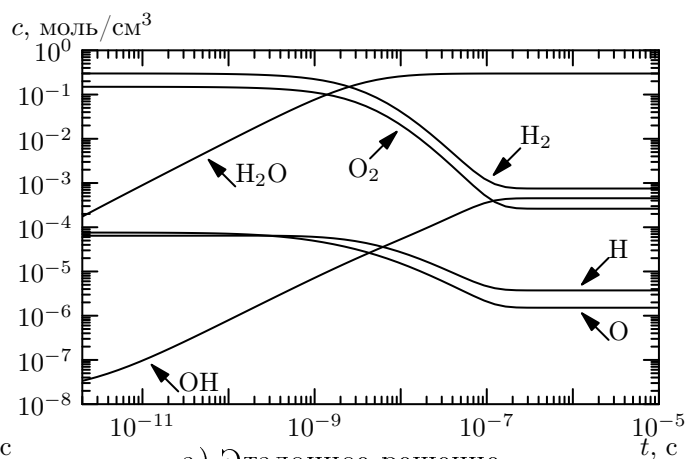
Ниже этот метод расчёта обозначается с-РЕ (от conservative PE).

Результаты расчёта модельных задач и сравнение с наиболее широко используемым методом этого семейства, α -QSS (не обеспечивающим, однако, консервативности и соблюдения стехиометрических соотношений), показаны на рисунках 8 и 9.

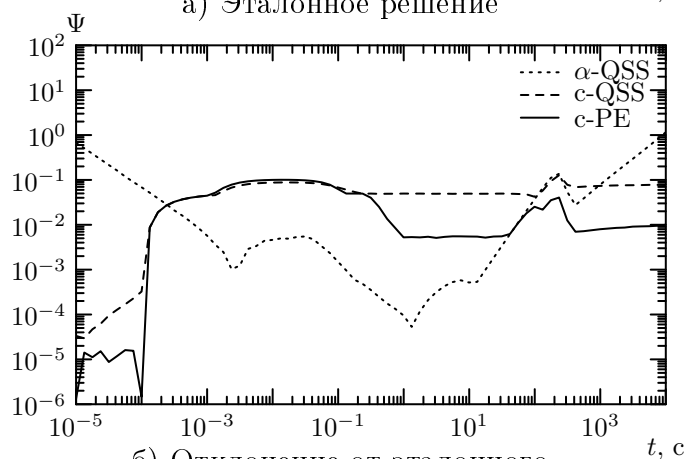
Видно, что алгоритм α -QSS не обеспечивает надёжного счёта даже для механизма окисления цезия, выходя на неверное решение, тогда как с-QSS и с-РЕ удовлетворительно справляются с этой задачей. При расчёте механизма горения водорода и α -QSS и с-QSS вышли на шаг по времени, не позволяющий продолжить расчёт; с-РЕ справляется и с этой задачей.



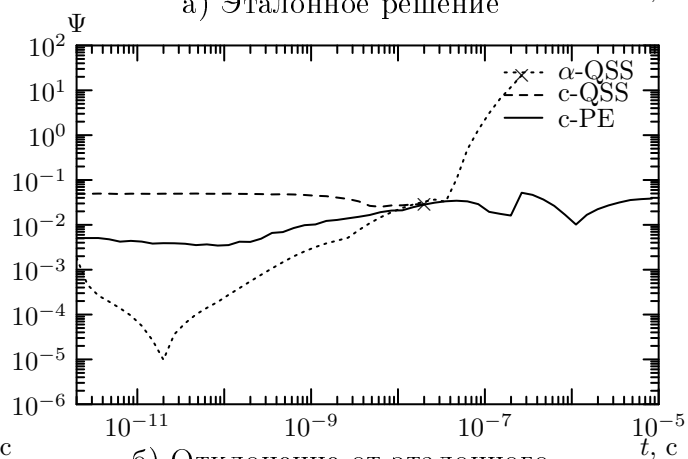
а) Эталонное решение



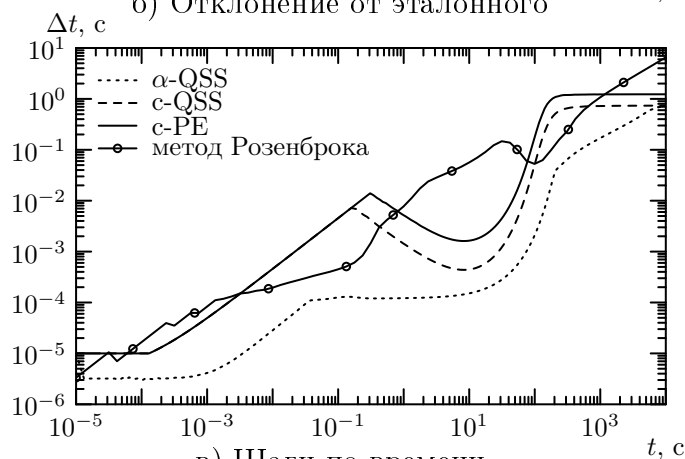
а) Эталонное решение



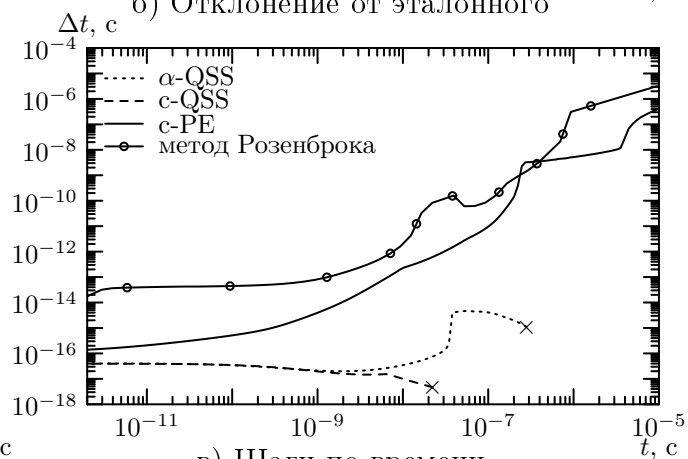
б) Отклонение от эталонного



б) Отклонение от эталонного



в) Шаги по времени



в) Шаги по времени

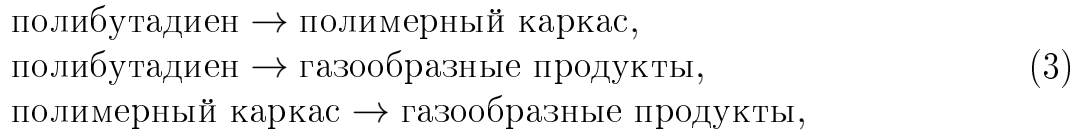
Рисунок 8 – Механизм окисления цезия

Рисунок 9 – Механизм горения водорода

В пятом разделе излагается упрощённая модель пиролиза полибутадиена, учитывающая образование и последующий распад трудноразложимого полимерного каркаса. Модель опирается на следующие экспериментально установленные закономерности процесса:

- сшивающий агент в связующем СТТ улетучивается до начала интенсивного пиролиза, затем процесс термического разложения идёт как у чистого 1,4-полибутадиена;
- процесс пиролиза можно разделить на две стадии: на первой совместно протекают процессы деполимеризации и сшивания, на второй происходит разложение образовавшегося каркаса из сшитого полимера;
- термическая обработка полимера приводит к его отверждению, повышает температуру начала пиролиза и уменьшает его скорость; образец становится более устойчивым по отношению к поверхностным окислительным процессам.

– основным продуктом разложения является 1,3-бутадиен, однако количество и состав продуктов сильно зависят от условий эксперимента;
и состоит из трёх псевдореакций, протекающих в конденсированной фазе



ход которых описывается уравнениями вида

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha)A_i \exp(-E_i/RT),$$

где α — степень конверсии исходного вещества.

Параметры реакций были подобраны так, чтобы характер изменения доли оставшегося твёрдого вещества соответствовал экспериментальным данным (рисунок 10; расчёты проводились при температуре линейно возрастающей со скоростью 10 и 100 K/мин, которая считалась одинаковой во всём объёме образца)¹⁾, также было получено качественное соответствие экспериментальным данным по изменению теплового эффекта²⁾ (за исключением того, что рассчитанный эндотермический эффект оказывается гораздо более выраженным, что связано с отсутствием данных о теплофизических свойствах полимерного каркаса и составе продуктов распада; рисунок 11)

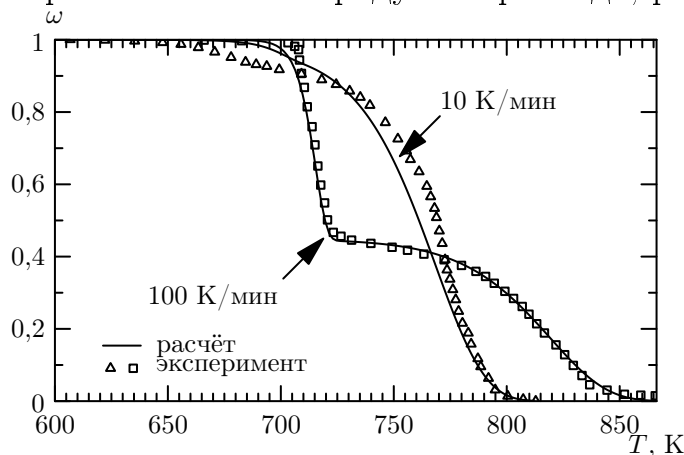


Рисунок 10 – Изменение массовой доли неразложившегося вещества в ходе пиролиза

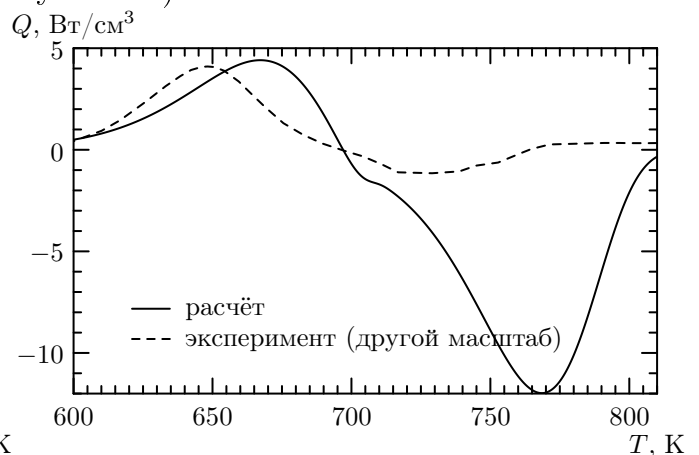


Рисунок 11 – Изменение теплового эффекта в ходе пиролиза

С использованием этой модели выполнен расчёт линейного пиролиза полубесконечного теплоизолированного стержня полибутадиена (при $t = 0$ находящегося в начале координат и имеющего температуру 273 K), нагреваемого с торца потоком излучения плотностью q_0 .

Прогрев стержня описывается одномерным уравнением теплопроводности

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \lambda \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial q}{\partial x}, \quad (4)$$

¹⁾ McCreedy K., Keskkula H. Effect of thermal crosslinking on decomposition of polybutadiene // Polymer. 1979. Vol. 20. N 9. P. 1155–1159.

²⁾ Caro R. I., Bellerby J. M., Kronfi E. Characterisation and Thermal Decomposition Studies of a Hydroxy Terminated Polyether (HTPE) Copolymer and Binder for Composite Rocket Propellants/ Maintaining Performance and Enhanced Survivability Throughout the Lifecycle. IMEMTS Bristol. 2006.

с граничными условиями (предполагается идеальный контакт между газовой и конденсированной фазами)

$$x \rightarrow -\infty : \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad x \rightarrow \infty : \frac{\partial T}{\partial x} = 0,$$

здесь c , λ , ρ — соответственно осреднённые удельная теплоёмкость, теплопроводность и плотность вещества, а q — тепловой поток ($q = q_0 \exp(-k(\varphi)x)$, где $k(\varphi)$ — показатель поглощения, зависящий от пористости; $k(\varphi) = 1,5 \cdot 10^5(1 - \varphi^4)$ см⁻¹, что для малых значений пористости соответствует расчёту с поверхностным источником).

Предполагается, что теплофизические и механические свойства неизменны в процессе прогрева, а теплофизические свойства полимерного каркаса соответствуют таковым у полибутадиена, при этом эффективная теплопроводность рассчитывается так же, как и во втором разделе.

Пористость φ определяется из решения уравнений (3) как отношение объёма газовой фазы к полному объёму. Геометрия пор и течение газа в порах при расчёте не учитывается; поры считаются проницаемыми, а давление в них — равным 0,1 МПа.

Дискретизация производится на равномерной сетке методом конечных объёмов. Вначале определяется величина поглощённого излучения $q_i = q(x_i + \Delta x) - q(x_i)$ и решается уравнение (4) по неявной разностной схеме. Затем в каждом объёме решаются уравнения (3) и определяются новые значения пористости и теплофизических параметров.

Для обеспечения достоверности контролируется выполнение законов сохранения массы и энергии и производится сопоставление численного решения с известным аналитическим для модельной задачи. Сходимость численного решения с точностью 1% достигнута при шаге сетки 1 мкм по пространству и шаге интегрирования по времени 10⁻⁶ с.

Разработанная модель позволяет учитывать образование полимерного каркаса под поверхностью связующего. На рисунке 12 видно, что около 1% вещества образует полимерный каркас, толщина которого составляет до 10 мкм; при этом к началу распада каркас успевает прогреться приблизительно до 1000 К. Таким образом, в СТТ на основе полибутадиенового связующего плавление частиц алюминия будет происходить внутри полимерного каркаса, который будет удерживать образующиеся агломераты, как это и показывают эксперименты.

Скорость движения поверхности, показанная на рисунке 13 в зависимости от плотности теплового потока к поверхности, по порядку величины соответствует экспериментальным данным (от 0,1 до 1,4 мм/с при нагревании образца полибутадиена медным стержнем с постоянной температурой от 800 до 1300 К)¹⁾, за исключением области значений теплового потока больше 8 МВт/м², когда начинает играть роль конечность скорости улетучивания вещества с поверхности.

¹⁾ Chiaverini M. J. et al. Pyrolysis Behavior of Hybrid-Rocket Solid Fuels Under Rapid Heating Conditions // Journal of Propulsion and Power. 1999. Vol. 15. N 6. P. 888–895.

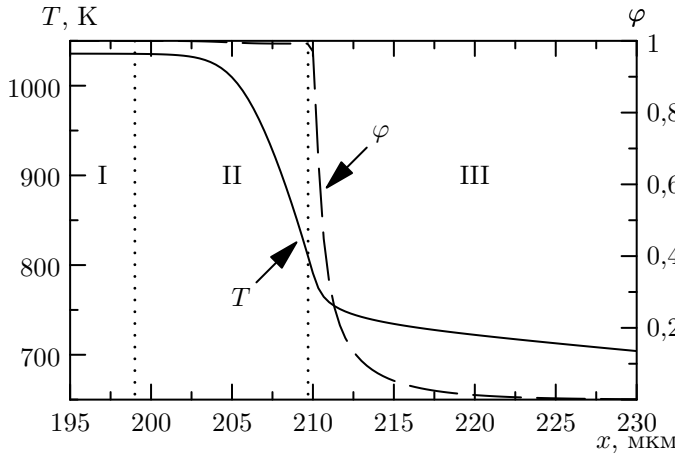


Рисунок 12 – Профили пористости и температуры у поверхности полимера (I — газ, II — полимерный каркас, III — полимер)

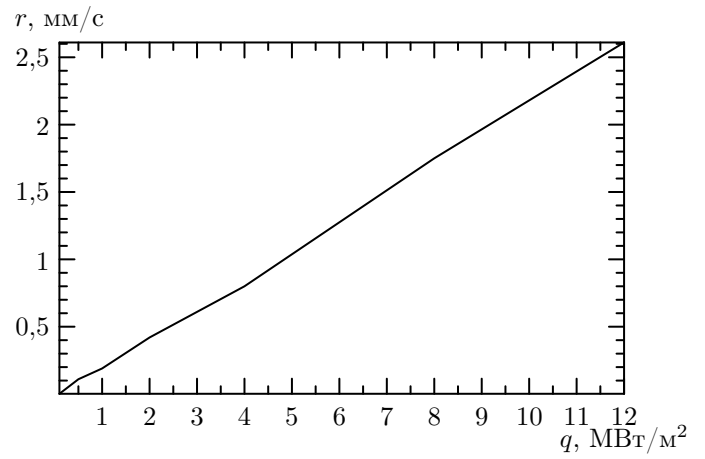


Рисунок 13 – Зависимость скорости движения поверхности от плотности падающего на неё теплового потока

Шестой раздел содержит решение задачи о расчёте течения продуктов пиролиза в порах связующего. Построенная в предыдущем разделе модель линейного пиролиза дополняется уравнениями для течения газообразных продуктов пиролиза в порах: неразрывности

$$\frac{\partial \varphi \rho}{\partial t} + \frac{\partial \varphi \rho v}{\partial x} = \dot{m},$$

импульса

$$\frac{\partial \varphi \rho v}{\partial t} + \frac{\partial \varphi \rho v^2}{\partial x} + \varphi \frac{\partial p}{\partial x} = -R_f,$$

уравнением энергии в предположении высокой скорости теплообмена между газовой и конденсированной фазами

$$\frac{\partial \bar{c} \bar{\rho} T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \bar{\lambda} \frac{\partial T}{\partial x} + \dot{Q}$$

и уравнениями для движения газообразных веществ в приближении независимой диффузии Фика

$$\frac{\partial \varphi \rho \omega_i}{\partial t} + \frac{\partial \varphi \rho v \omega_i}{\partial x} + \frac{\partial \varphi \rho \tilde{v} \omega_i}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \varphi \rho D_i^M \frac{\partial \omega_i}{\partial x} = \dot{m}_i$$

с поправочным конвективным членом для согласования этих уравнений с уравнением неразрывности

$$\tilde{v} = - \sum_j \omega_j \varphi \rho D_j^M \frac{\partial \omega_j}{\partial x}.$$

Поры считаются проницаемыми и аппроксимируются одной порой круглого сечения, при этом реальная геометрия поры учитывается силой сопротивления течению в правой части уравнения импульса:

$$R_f = A \rho v |v| (b_1 + b_2 / \text{Re}),$$

$$A = 4\varphi/d,$$

где A — удельная поверхность пор, d — диаметр пор, Re — число Рейнольдса, b_1 и b_2 — эмпирические константы.

Граничные условия при этом задаются следующие:

$$\begin{aligned} x \rightarrow \infty : \quad \frac{\partial T}{\partial x} &= 0, & x \rightarrow -\infty : \quad \frac{\partial T}{\partial x} &= 0, \\ x = 0 : \quad p &= p_\infty, & x = x \Big|_{T=T_{pyr}} : \quad v &= \frac{\rho - \rho_s}{\rho} v_{pyr}, \\ &T = T_{sur}, & & \\ &\frac{\partial \omega_i}{\partial x} &= 0, \end{aligned}$$

T_{pyr} — температура начала пиролиза, v_{pyr} — скорость движения изотермы $T = T_{pyr}$, ρ_s — плотность связующего, индекс « ∞ » обозначает параметры в свободном объёме двигателя, индекс « sur » — на поверхности канала заряда.

Совокупная система уравнений решается следующим образом:

1. Производится оценка величины шага по времени Δt из условия Куранта-Фридрихса-Леви для конвекции.
2. Осуществляется расчёт изменения концентраций веществ и объёма пор за счёт химических реакций. Расчёт ведётся методом с-РЕ. На этом шаге требуется проведение внутренних итераций.
3. Вычисляются коэффициенты вязкости и рассчитывается процесс конвективного переноса с использованием неявного по давлению метода крупных частиц высокого разрешения.
4. Находятся коэффициенты диффузии и рассчитывается процесс диффузионного переноса по неявной разностной схеме второго порядка точности.
5. Определяются коэффициенты теплоёмкости и теплопроводности и рассчитывается процесс теплопроводности с учётом теплового эффекта химических реакций по неявной разностной схеме второго порядка точности.
6. Если значения основных параметров (температура, пористость, массовая скорость истечения) отличаются от значений на предыдущем шаге больше чем на 10%, итерация пересчитывается с уменьшенным в половину шагом по времени.

Для обеспечения достоверности контролируется выполнение закона сохранения массы и производится сопоставление численного решения с известным аналитическим для модельной задачи. Сходимость численного решения с точностью 1% достигнута при шаге сетки 1 мкм по пространству и шаге интегрирования по времени 10^{-9} с.

Течение газа в поре носит волновой характер (рисунки 14 и 15), вызванный тем, что в силу крутого профиля температуры в поре (см. рисунок 12), а также высокой энергии активации и большой скорости первой стадии разложения полибутадиена (см. рисунок 10), газификация полимера происходит неравномерно во времени. Прогревшись до температуры газификации, верхние слои полимера быстро разлагаются, запуская по порам полимерного каркаса волну из продуктов распада, однако запас энергии в оставшемся полимере не позволяет поддержать этот процесс.

Относительный перепад давлений в поре растёт по мере увеличения её глубины и стабилизируется при выходе на квазистационарный режим, когда глубина поры становится постоянной. Такое же поведение демонстрирует и ско-

рость истечения газов. Аналогичные результаты были получены Стаггсом для более простой модели (за исключением волнового характера течения, т.к. предполагалось равномерное движение границы каркас-полимер) ¹⁾.

Профили давления и скорости течения (вместе с массовым расходом) при квазистационарном режиме представлены на рисунках 16 и 17.

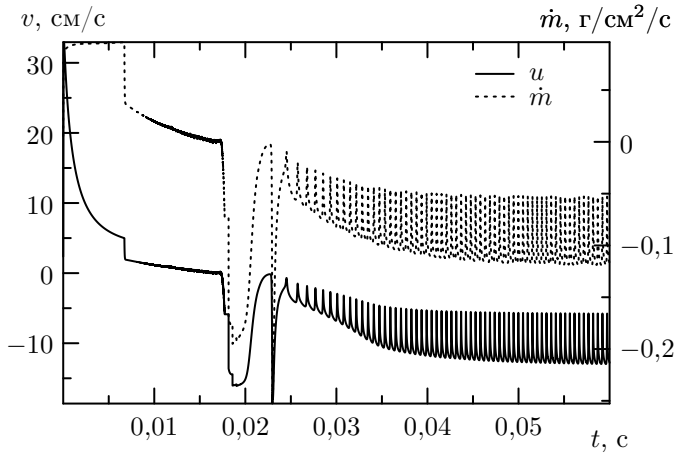


Рисунок 14 – Скорость течения и поток массы на выходе из поры

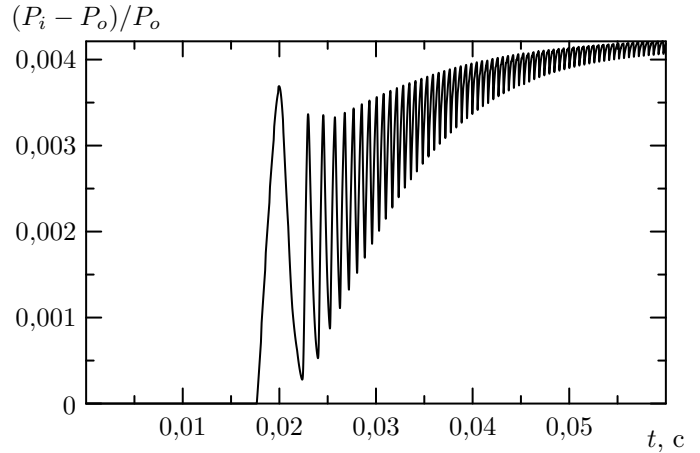


Рисунок 15 – Изменение относительного перепада давления в поре

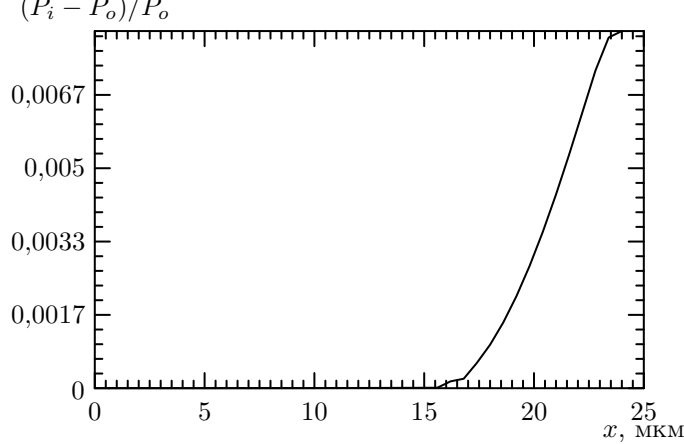


Рисунок 16 – Профиль давления относительно фонового

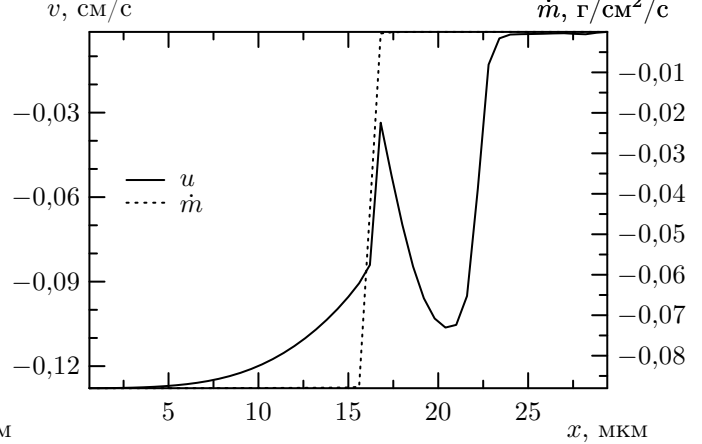


Рисунок 17 – Профили скорости течения и потока массы

В соответствии со структурой течения, пору можно разделить на ряд участков (начиная с вершины). На первом из них скорость течения возрастает в связи с тем, что газоприход со стенок не компенсируется соответствующим увеличением площади поперечного сечения поры. На втором участке происходит резкое увеличение площади поперечного сечения поры и падение скорости. В конце этого участка течение входит в область полимерного каркаса, проходя через зону интенсивного распада исходного полимера (это видно по графику потока массы). Скорость вновь резко увеличивается и далее продолжает возрастать за счёт

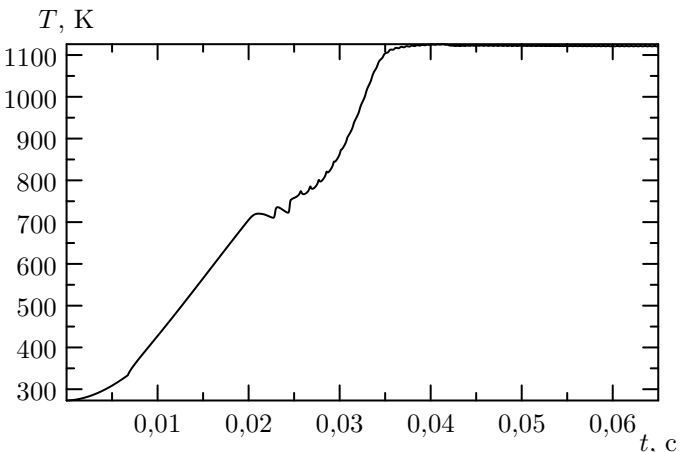


Рисунок 18 – Изменение температуры поверхности топлива

¹⁾ Staggs J.E.J. Heat and mass transport in developing chars // Polymer Degradation and Stability. 2003. N 82. P. 297–307.

газоприхода от распада полимерного каркаса до выхода из поры; её поперечное сечение на этом участке возрастает незначительно.

Профили температуры и пористости соответствуют приведённым в разделе о пиролизе полибутадиена.

По данным рисунка 18 можно выделить три этапа процесса разложения полибутадиена. На первом этапе (до приблизительно 650 К) происходит инертный прогрев. На втором начинается разложения исходного полимера с параллельным образованием полимерного каркаса; при этом температура поверхности кратковременно стабилизируется на значении приблизительно 750 К, когда тепловой поток к поверхности уравнивается эндотермическим эффектом разложения и стоком тепла вглубь полимера. Далее как инертное вещество прогревается полимерный каркас, который начинает разлагаться при температуре около 1000 К. При достижении поверхностью температуры около 1100 К вновь устанавливается тепловой баланс на поверхности полимерного каркаса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Построен алгоритм моделирования структуры СТТ на основе метода случайного поиска, который позволяет формировать упаковки с требуемыми характеристиками и особенностями. Полученный алгоритм может применяться для моделирования широкого класса композиционных материалов и исследования влияния их структуры (а также отдельных особенностей и дефектов) на механические и теплофизические свойства.

2. Выполнена реализация численного метода решения уравнения теплопроводности в трёхмерной постановке с учётом неоднородности теплофизических свойств материала; проведены численные эксперименты по моделированию инертного прогрева СТТ, в которых показано влияние неравномерности распределения частиц металла на получаемое температурное поле и, через это, на процесс воспламенения.

3. Разработаны и реализованы новые методы решения систем уравнений химической кинетики, которые, являясь явными, тем не менее обеспечивают положительность и ограниченность решений, позволяя в то же время вести расчёт с шагом по времени, на порядок превосходящим таковой у известных методов, основанных на тех же принципах.

4. Сформулирована модель пиролиза связующего СТТ, позволяющая учитывать образование и распад трудноразложимого полимерного каркаса, которая может быть применена также и к другим коксующимся полимерам. Данная модель позволяет моделировать образование агломератов алюминия в полимерном каркасе.

5. Проведены численные эксперименты по моделированию линейного пиролиза связующего СТТ с использованием этой модели пиролиза; полученные значения скорости движения поверхности и общие характеристики процесса соответствуют экспериментальным данным на качественном уровне.

6. Разработан и реализован численный алгоритм расчёта течения газов в порах связующего при пиролизе. Получены профили скорости и давления в порах, выявлен автоколебательный характер процесса истечения газов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Болкисев, А. А. О применении метода случайного поиска к задаче случайной упаковки твёрдых частиц для моделирования структуры смесового твёрдого топлива / А. А. Болкисев // Вестн. Удмуртск. ун-та. Матем. Мех. Компьют. науки. – 2012. – № 2. – С. 106–113.
2. Липанов, А. М. О расчёте температурного поля в заряде смесового твёрдого топлива с учётом гетерогенности его теплофизических свойств / А. М. Липанов, А. А. Болкисев // Химическая физика и мезоскопия. – 2012. – Т. 14. – № 3. – С. 364–370
3. Липанов, А. М. О моделировании термического разложения полибутадиена с учётом образования полимерного каркаса / А. М. Липанов, А. А. Болкисев // Химическая физика и мезоскопия. – 2013. – Т. 15. – № 2. – С. 236–241.
4. Липанов, А. М. О моделировании структуры композиционных материалов методом случайной упаковки твёрдых частиц на примере смесового ракетного топлива // XXXIII Всероссийская конференция по проблемам науки и технологий: краткие сообщения. – Миасс: МСНТ, 2013. – Т. 1. – С. 17–20.
5. Болкисев, А. А. О моделировании образования полимерного каркаса при пиролизе полибутадиена / А. А. Болкисев // III Информационная школа молодого ученого: сб. научных трудов. – Екатеринбург: ЦНБ УрО РАН, 2013. – С. 361–368.
6. Болкисев, А., А. Эффективные явные методы решения систем уравнений химической кинетики / А. А. Болкисев // Всероссийская конференция по математике и механике, посвящённая 135-летию ТГУ и 65-летию мех.-мат. ф-та: сборник тезисов. Томск: изд-во «Иван Фёдоров», 2013. – С. 56.
7. Липанов, А. М. Расчёт течения газов в порах полибутадиена при пиролизе / А. М. Липанов, А. А. Болкисев // Химическая физика и мезоскопия. – 2013. – Т. 15. – № 4. – С. 551–556.