

电离空气环境中碳化材料的烧蚀

魏叔如

王福汉 冯国环

(中国科学院力学研究所)

(航天工业部)

摘要 本文给出了电离空气环境中碳化材料热化学烧蚀参数的计算方法。由于采用了比较精确的传递系数关联公式和改进了烧蚀表面气体成分的计算方法,因而可以用相当简单的方法得到与耦合(化学反应边界层与烧蚀表面耦合)计算非常符合的结果。本文方法可以得到碳化材料烧蚀表面气体的电离特性;为烧蚀电离边界层计算提供壁面边界条件。也可以用来进行热防护设计。

符 号

$$\left. \begin{aligned} B' &\equiv \dot{m}_w / \rho_e u_e C_M \\ B'_c &\equiv \dot{m}_c / \rho_e u_e C_M \\ B'_g &\equiv \dot{m}_g / \rho_e u_e C_M \\ B'_0 &\equiv \dot{m}_w / \rho_e u_e C_{H_0} \end{aligned} \right\} \text{传质参数}$$

C_{K_i} i 组元中 K 元素的原子数

C_{p_i} i 组元等压比热

$\bar{C}_p \equiv \sum_i K_i C_{p_i}$ 冻结比热

h 静焓

h_a 烧蚀材料内部焓值

h_i i 组元焓

h_i^0 i 组元生成焓

H_r 恢复焓

K_i i 组元质量分数

$\bar{K}_K \equiv \sum_i \alpha_{K_i} K_i$ 所有 i 组元中 K 元素的

总质量分数

\bar{K}_{K_c} 碳化层中 K 元素的质量分数

\bar{K}_{K_g} 热解气体中 K 元素的质量分数

K_{p_i} i 组元生成反应的平衡常数

M_i i 组元分子量

$\dot{m}_w = \dot{m}_c + \dot{m}_g$

N_i, N_K 化学符号

P 压力

r 旋成体横截面半径

R_N 头部半径

S 沿物面坐标

T 温度

X_i i 组元摩尔分数

希腊字母

$\alpha^* \equiv \rho_e u_e \mu_e r / \sqrt{2\xi}$

α_{K_i} i 组元中 K 元素的质量分数

λ 导热系数

μ 粘性系数

$\xi = \int_0^s \rho_e u_e \mu_e r^2 ds$ 变换坐标

ρ 密度

σ 斯蒂芬-玻尔兹曼常数

本文于1985年4月29日收到,7月18日收到修改稿。

ε_w 表面辐射率	w 壁面
下标	0 非烧蚀
c 碳, 冷壁	上标
e 边界层外缘	* 固态物质
g 热解气体	+ 正离子
i i 组元	- 负离子
K K 元素	

一、前言

碳化材料(包括石墨, 碳-碳, 碳-酚醛, 尼龙-酚醛等)是高性能弹头上采用的防热材料。由于这类材料烧蚀时表面形成固态的碳化层, 其热化学烧蚀机理大体相同, 因此, 烧蚀参数的计算方法也大体相同。

在定常或准定常烧蚀情况下, 碳化材料烧蚀参数的计算是烧蚀体与气体边界层交界面上参数的计算。这一问题的一般提法是烧蚀壁面与反应气体边界层耦合求解。显然, 这样做在数学上是比较复杂的。用传递系数法(或薄膜理论)可以解脱或放松这一耦合, 使计算大大简化。但先前广泛应用的传递系数关联公式, 没有考虑化学反应的影响, 误差较大, 不符合现在的要求。本文采用的传递系数公式是从已有的驻点烧蚀壁面与反应气体边界层的耦合解进行拟合得到的^[7], 它既满足精度要求, 计算也不复杂。本文的目的是用传递系数法计算电离空气环境中碳化材料的烧蚀参数。

二、传递系数

传递系数包括传质和传热系数, 它们分别由交界面上元素 \tilde{K}_K 的扩散质量流和热流定义。这样, 传质系数 C_M 由下式定义:

$$\tilde{j}_{Kw} = -\rho_e u_e C_M (\tilde{K}_{Ke} - \tilde{K}_{Kw}) \quad (2-1)$$

\tilde{j}_{Kw} 是元素 \tilde{K}_K 在交界面上的扩散质量流。

传热系数 C_H 由进入烧蚀壁面的热流 $[-q_w]$ 定义, 即

$$[-q_w] = \rho_e u_e C_H (H_r - h_w) \quad (2-2)$$

非烧蚀传热系数 C_{H_0} 由非烧蚀热流 $[-q_w]_0$ 定义, 即

$$[-q_w]_0 = \rho_e u_e C_{H_0} (H_r - h_w) \quad (2-3)$$

当壁温 $T_w = 298.15 \text{ K}$ (JANA 下基态) 时, 有

$$[-q_w]_{0c} = \rho_e u_e C_{H_0} H_r \quad (2-4)$$

$[-q_w]_{0c}$ 称为非烧蚀“冷壁”热流。

早期的传递系数关联公式, 由空气-空气同质引射的边界层解^[1, 2], 或由简单薄膜理论解^[3~6, 18], 经过经验修正后得到。文献[7]从多种碳化材料的耦合计算结果发现, 上

述公式误差太大,为此,他们用驻点耦合解拟合出了新的关联公式如下:

$$C_M/C_{H_0} = B'_0/B' = \varphi_m / (e^{\varphi_m} - 1) \quad (2-5)$$

$$\varphi_m \equiv 2 \lambda_m B'_0$$

$$\lambda_m = (1.012 + 0.018 B'_0 + 0.0814 B_0'^2) (1.0 - F_1)$$

$$F_1 = (0.238 + 0.038 B'_0) \left(\frac{F_2 - 0.95}{0.6} \right)^{0.71}$$

$$F_2 = \begin{cases} 0.95 & \bar{M}_w/\bar{M}_e \leq 0.95 \\ \bar{M}_w/\bar{M}_e & 0.95 < \bar{M}_w/\bar{M}_e < 1.55 \\ 1.55 & \bar{M}_w/\bar{M}_e \geq 1.55 \end{cases} \quad (2-6)$$

$$\frac{[-q_w]}{[-q_w]_{0.2}} = \frac{C_H}{C_{H_0}} (1 - h_w/H_r) = \psi (1 - h_w/H_r) + \Delta H_c/H_r \quad (2-7)$$

$$\psi = 1.0 - 0.6563 B'_0 + 0.01794 B_0'^2 + 0.06365 B_0'^3 - 0.01125 B_0'^4 \quad (2-8)$$

$$\Delta H_c = \begin{cases} 0 & B'_0 \leq 0.17 \\ -600 + 1578(B'_0 - 0.87)^2 + 503(B'_0 - 0.87)^3 & 0.17 < B'_0 \leq 0.87 \\ -600 + 805(B'_0 - 0.87)^2 - 183(B'_0 - 0.87)^3 & 0.87 < B'_0 < 1.85 \\ 0 & B'_0 \geq 1.85 \end{cases} \quad (2-9)$$

对于石墨或碳-碳材料, $\Delta H_c = 0$, 此时,

$$C_H/C_{H_0} = \psi \quad (2-10)$$

上述关联公式与耦合计算的偏差最大不超过 5%。它虽然是用驻点耦合解拟合的,但已证明,在非驻点层流和湍流时与非相似的耦合解也符合得很好^[7]。

三、热化学模型

在烧蚀体与反应气体边界层的交界面上,不仅有气体组元间的同相反应,也有气体与固体碳之间的复相反应。有许多证据表明,在弹道再入飞行器回地时,在通讯中断与热防护设计感兴趣的飞行高度下,无论同相还是复相反应都可按平衡来处理^[5~8]。

现在假设气体层是有 I 个气体组元的体系(其中有 K 个元素组元),由于不考虑核反应,因此,体系中的元素守恒可以为确定气体组元的成分提供 K 个条件(方程),但要完全确定 I 个组元的成分,还要增加 $(I - K)$ 个方程,这正好可由化学平衡关系提供。因为,根据化学平衡原理,上述体系仅有 $(I - K)$ 个独立的化学反应,从中可以列出 $(I - K)$ 个独立的化学平衡关系。值得指出的是,此 $(I - K)$ 个独立化学反应的选择是任意的。为了方便,通常选用从 K 个元素组元生成 $(I - K)$ 个分子或离子组元的生成反应。此外,由于固态碳化层中,碳与其它元素(如微量碱金属钠等)的含量是预先知道的,因此,独立的复相反应(或凝相生成反应)仅有一个。

气相组元 i 生成反应的一般形式是:



平衡关系是:

$$K_{P_i} = X_i / [P_e^{(\sum_k C_{k,i} - 1)} \prod_k X_k^{C_{k,i}}] \quad (3-2)$$

复相反应的一般形式是:



平衡关系为:

$$K_{P_c} = [P_e^{\sum_k C_{K_c}} \prod_k X_k^{C_{K_c}}]^{-1} \quad (3-4)$$

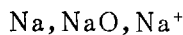
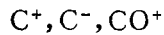
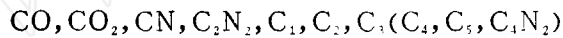
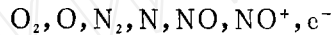
若复相反应选用固体碳的升华反应, 则从(3-3)、(3-4)可写出复相反应的最方便形式:



$$K_{P_c} = P_e X_c \quad (3-6)$$

在分析计算中, 所要考虑的组元数, 通常要在计算结果的精度要求和计算过程的复杂性之间进行折衷。我们的原则是, 在允许精度范围内尽可能减少组元数。后面, 我们将以较简单的碳-碳材料烧蚀作为例子来具体说明组元的选择及烧蚀参数的计算。

我们在碳-碳材料烧蚀参数计算中共考虑了如下 20 个组元:



作此选择的根据是: 计算表明, 现在的 7 个空气组元是电离空气计算中, 能够达到一般工程要求的最节约的组元选择^[9~12]; 关于碳-碳材料烧蚀计算时含碳组元的选择, 曾有过一些争论, 但文献[5, 6, 13, 14]通过分析计算和实验后作出结论说, 考虑上述第二行所列 10 个组元已经足够, 在我们计算中, 最初也考虑了这 10 个组元, 但后来发现, 不考虑含 4 个碳原子以上的组元, 虽对计算结果有些微影响, 但却可使气体成分的计算大为简化, 因此, 在后来的计算中也就不考虑它们了; 选择 C^+, C^-, CO^+ 三个组元, 目的是考查最可能出现的含碳离子组元对电子密度的贡献^[14, 21, 22]; 至于 Na, NaO 和 Na^+ 是含微量碱金属钠的碳-碳材料烧蚀时最可能出现的含钠组元^[14, 21]。

四、计算方程

在碳化材料的定常或准定常烧蚀参数计算中, 有 \bar{K}_{K_w} ($K-1$ 个), $X_{i,w}$ (I 个) 及 $B'_0, B', T_w, h_w, \bar{M}_w$ 共 $(I+K+4)$ 个基本未知量及一些从上述量可以导出的未知量。与其对应的方程有传递系数公式, 化学平衡关系, 元素守恒及交界面上质量和能量守恒关系。以碳-碳材料烧蚀为例, 如上所述 $K=5$ (它们是 O, N, C, Na 和 e^-), $I=20$, 因此, 基本未知量有 $(I+K+4)=29$ 个, 与其对应的方程除已列出的传递系数关系(2-5), (2-8), (2-7)或(2-10), 化学平衡关系(3-2)和(3-6)外, 还有:

(1) 元素守恒($K-1=4$ 个);

$$\tilde{K}_{K_w} = \frac{M_K}{M_w} \sum_i C_{K_i} X_{i_w} \quad (4-1)$$

(2) 电荷平衡(用于代替 $(\tilde{K}_{e^-})_w = 1.0 - \sum_{K \neq e^-} \tilde{K}_{K_w}$):

$$(X_{e^-})_w = (X_{i^+})_w - (X_{i^-})_w \quad (4-2)$$

(3) 气固交界面上质量平衡($K=1=4$ 个):

由图1 交界面控制体质量平衡得:

$$\dot{m}_c \tilde{K}_{K_c} + \dot{m}_g \tilde{K}_{K_g} - \tilde{j}_{K_w} - \dot{m}_w \tilde{K}_{K_w} = 0 \quad (4-3.a)$$

将方程(2-1)代入整理后得:

$$\tilde{K}_{K_w} = (\tilde{K}_{K_c} + B'_c \tilde{K}_{K_c} + B'_g \tilde{K}_{K_g}) / (1 + B') \quad (4-3.b)$$

对于碳-碳材料, $\dot{m}_g = 0$, 因此, $\dot{m}_w = \dot{m}_c$, $B' = B'_c$ 。方程(4-1)和(4-3.b)中下标K表示O, N, C, Na。

(4) 气固交界面上能量平衡(1个):

由气固交界面控制体能量平衡(见图2)得:

$$[-q_w] + \dot{m}_c h_{c_w} + \dot{m}_g h_{g_w} - \dot{m}_w h_w - \varepsilon_w \sigma T_w^4 - \left[-\lambda_c \frac{dT}{dy} \right] = 0 \quad (4-4.a)$$

又由烧蚀体内部控制体能量平衡得:

$$\dot{m}_w h_a + \left[-\lambda_c \frac{dT}{dy} \right] - \dot{m}_c h_{c_w} - \dot{m}_g h_{g_w} = 0 \quad (4-4.b)$$

合并(4-4.a), (4-4.b)并将(2-2), (2-8)代入:

$$0.01125 B_0'^4 - 0.06365 B_0'^3 - 0.01794 B_0'^2 + \left(0.6563 + \frac{h_w - h_a}{H_r - h_w} \right) B_0' + [\varepsilon_w \sigma T_w^4 / \rho_e u_r C_{H_2} (H_r - h_w) - 1.0] = 0 \quad (4-5)$$

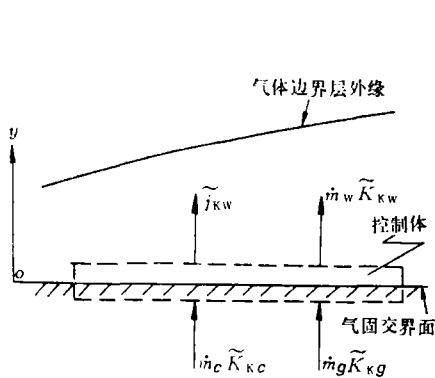


图1 气固交界面上质量平衡

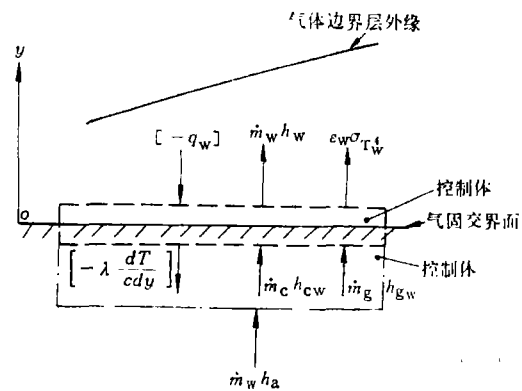


图2 气固交界面上能量平衡

(5) 由 h_w , \bar{M}_w 的定义有:

$$h_w = \sum_i (K_i h_i)_w = \frac{1}{\bar{M}_w} \sum_i X_{i_w} M_i \left(\int_{T_0}^{T_w} C_{p,i} dT + h_i^0 \right) \quad (4-6)$$

$$\bar{M}_w = \sum_i X_{i,w} M_i = 1 / \left(\sum_i K_{i,w} / M_i \right) \quad (4-7)$$

上述方程组成封闭的代数方程组, 它们与未知量的对应关系如下表。

未知量		方程	
名称	数量	编号	数量
B'_0, B'	2	(2-5), (4-5)	2
$\tilde{K}_{i,w}$	$K-1=4$	(4-3.b)	$K-1=4$
$X_{i,w}$	$I=20$	(3-2), (4-1), (4-2)	$(I-K) + (K-1) + 1 = I=20$
T_w, h_w, \bar{M}_w	3	(3-6), (4-6), (4-7)	3
总计	29	总计	29

方程组可以化为几个不高于四次的代数方程迭代求解, 然后得到其它感兴趣的参数, 如:

$$\dot{m}_w = \rho_e u_e C_{H_0} B'_0 \quad (4-8)$$

$$f_w = -\dot{m}_w / \alpha^* \quad (4-9)$$

壁面气体电子数密度 $(n_{e^-})_w$ 为:

$$(n_{e^-})_w = (X_{e^-})_w P_e N_0 / RT_w = 7.243568 \times 10^{16} \cdot P_e (X_{e^-})_w / T_w \quad [1/\text{cm}^3] \quad (4-10)$$

电子碰撞频率 ν_e 为^[20]:

$$\nu_e = 5.738 \times 10^7 P_e / T_w^{1/2} \quad (4-11)$$

其中, N_0 为阿弗加德罗常数, R 为通用气体常数单位用 J/mol-K, P_e 单位用 Pa, T_w 的单位用 K。

五、算例及结果分析

为了对本文所给计算方法的可靠性作一判断, 我们用文献[14]算例中的外形和飞行条件, 对碳-碳材料层流烧蚀进行了计算, 其中的一部分结果如图3~5所示。从这些计算中可以得出:

(1) 若用我们从解电离空气边界层所得^[24](或由文献[17]热流公式计算)的非烧蚀热流进行计算, 则驻点壁面温度 T_w 和烧蚀率 \dot{m}_w 分别比文献[14]低约0.5%和高约18%; 而若用与文献[14]相同的非烧蚀热流作计算, 则上述误差分别变为10%和6%, 在传递系数关联公式及不同的热化学数据的误差范围之内^[7, 12, 15, 16]。

(2) 非驻点的结果, 因资料上的数据不配套, 很难进行定量比较, 但本文结果在定性上与文献[7, 19]完全一致。而且, 与文献[19]的结果一样, 当 S/R_N 很大时, $B' = \dot{m}_w / \rho_e u_e C_M$ 趋近于0.1800的常值(如图3、4所示)。

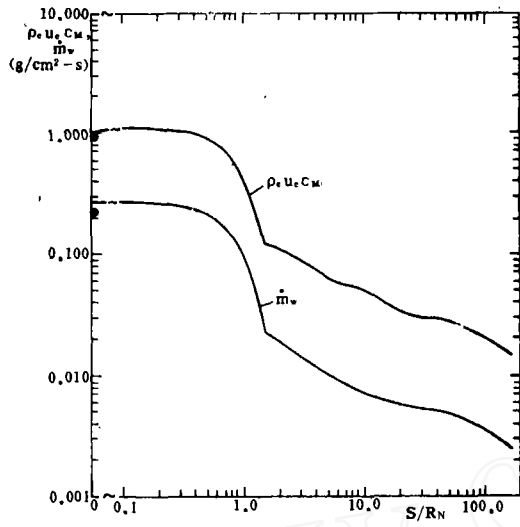


图3 烧蚀率与传质系数沿物面变化
— 本文 ● 文献[14]

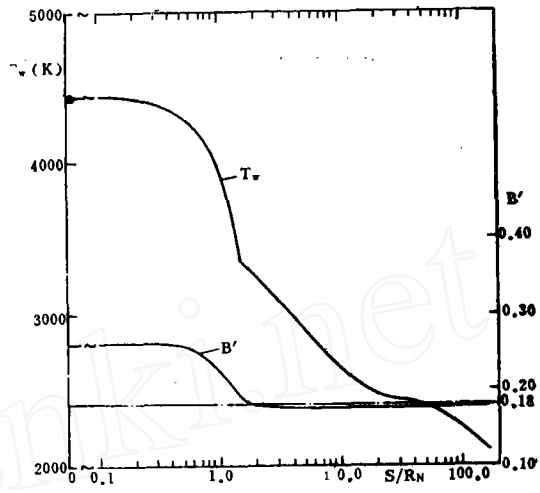
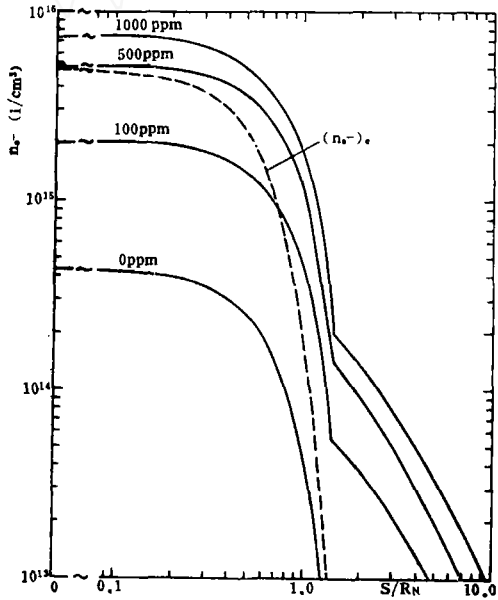
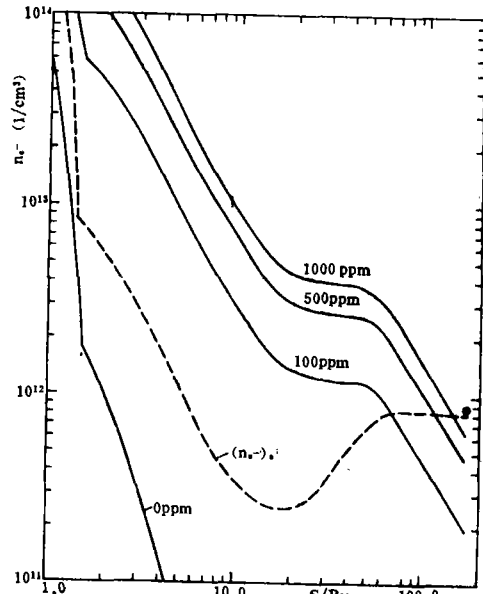


图4 壁温和传质参数沿物面的变化
— 本文 ● 文献[14]

因此,用本文较为简单的方法可以得到与耦合计算非常符合的结果。



(a)



(b)

图5 电子数密度沿物面变化
--- 边界层外缘值; ● 文献[14]外缘值

(3) 在烧蚀壁面,碱金属钠的电离是气体层中电子的主要来源,空气和含碳组元电离的贡献极小。以钠含量为 100 ppm 的情况为例,在驻点, NO^+ , CO^+ , C^+ 对电子数

密度的总贡献仅占 0.0016%; C^- 使电子数密度的下降比前三种正离子使之上升的量要大一些, 也只占 0.44%。在非驻点, 这些离子的贡献还要小些。

(4) 在现有的算例中, 当碱金属钠的含量为 100, 500 和 1000 ppm 时, 烧蚀壁面与相同壁温下纯空气的电子数密度比, 在驻点区分别为 4.78, 11.89 和 17.25, 但在锥部这个比值逐渐增大, 最大达 5551, 12876 和 18275。这就是说, 烧蚀使电子密度增加了 3~4 个数量级。

参 考 文 献

- [1] Adams, M. C.; ARSJ, 29, 9 (1959), 625—632.
- [2] Hsieh, C. & Seader, J. D.; AIAA J, 11, 8 (1973), 1181—1187.
- [3] Lees, L.; Third AGARD Colloquium, pergamon (1958) 451—498.
- [4] Moyer, C. B. & Rindal, R. A.; NASA CR-1061 (1967).
- [5] Davy, W. C. et al; AIAA paper 78-866 (1978).
- [6] Rindal, R. A. et al; AIAA paper 69-148 (1969).
- [7] Putz, K. E. & Bartlett, E. P.; AIAA Paper 72-91 (1972).
- [8] Kendall, R. M. et al; AIAA J, 5, 6 (1967), 1063—1071.
- [9] Blöttner, F. G.; AIAA J, 8, 2 (1970), 193—205.
- [10] Gould, H. E. et al; AD 466003.
- [11] 呼和敖德等; 空气动力学学报, 1 (1983), 77—84.
- [12] 魏叔如, 王福汉: 电离边界层的外流条件 (未发表)。
- [13] Rindal, R. A. & Powers, C. A.; AIAA Paper 71—414 (1971).
- [14] Anderson, L. W. & Morse, H. L.; AD 734744 (1971).
- [15] Stull, D. R. et al; NASA N 71-38775 (1971).
- [16] Глушко, В. П., термодинамические свойства индивидуальных веществ, том I, книга 2, том II, книга 2, издательство «НАУКА» МОСКВА (1979).
- [17] Fay, J. A. & Riddell, F. R.; JAS, 25, 2 (1958), 73-85.
- [18] 多兰斯; «高超音速粘流», 国防工业出版社, (1966), 77。
- [19] Bartlett, E. P.; AIAA J, 8, 5 (1970), 948-950.
- [20] Lankford, D W.; NASA N 73-14758 (1973).
- [21] Hecklen, J.; AIAA J, 5, 1, (1967) 4—15.
- [22] Engel, C. D. et al; AIAA J, 11, 8 (1973), 1174—1180.
- [23] Bortner, M. H.; AD 418159 (1963).
- [24] 魏叔如, 王福汉, 冯国环: 电离空气平衡边界层 (未发表)。

ABLATION OF CHARRED MATERIALS IN IONIZED AIR ENVIRONMENT

Wei Shuru

(Institute of Mechanics, Academia Sinica)

Wang Fuhan, Feng Guohuan

(Ministry of Aerospace)

Abstract

The method for computing the thermochemistry Ablation parameter^s of charred materials in ionized air environment is given in this paper. Because of applying the accurate relevant formulae of the transfer coefficients and improving the calculation method of gas composition at the ablation surface, the results which are reasonably in agreement with the coupled calculation (the reacting gas boundary layer chemically coupled to the ablation surface) can be obtained by relative simple procedure. By present method, the ionization properties of the gases at the ablation surface of charred materials and the boundary conditions at the surface for calculation of the ionized ablation gas boundary layer can be obtained. In addition, the method can be used to design the heat shield.