

РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМЫ С ПРОДУКТАМИ  
УНОСА ТЕФЛОНА ДЛЯ УСЛОВИЙ БАЛЛИСТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Н. Н. Пилюгин, Е. Б. Рудный

Продукты термофизического разложения материала поверхности тела, летящего с гиперзвуковой скоростью, оказывают на газовый поток химическое, ионизирующее, а также динамическое и тепловое (через процессы переноса и излучения) воздействие. Основным параметром, определяющим распространение электромагнитных волн в плазменном слое около тела, является концентрация свободных электронов [1]. Поэтому унос с поверхности тела веществ, отличающихся от компонентов воздуха ионизационными или электроотрицательными свойствами, может существенно изменить поглощение и отражение электромагнитных волн. Многие особенности физических явлений, протекающих в следе за телом, могут быть изучены в баллистических установках при известных начальных условиях в трассе [2].

Одним из полимерных материалов, применяемых для теплозащитных покрытий в аэродинамике, является политетрафторэтилен  $(C_2F_4)_n$  (фторопласт или тефлон). Процессу разрушения фторопласта под действием аэродинамического нагрева посвящено большое количество как экспериментальных, так и теоретических исследований, например [3-6]. В этих исследованиях основное внимание уделено сопоставлению измеренных и рассчитанных по разным теоретическим моделям тепловых потоков к лобовой поверхности тела и скоростей уноса массы с поверхности.

В [5, 6] предложены формулы для расчета линейной скорости уноса массы в окрестности передней критической точки тефлоновой сферы при разных допущениях о гомогенных и гетерогенных реакциях в

пограничном слое. Кроме того, в [5] рассчитаны распределение температуры и скорость разрушения вдоль образующей сферы и показано, что они носят монотонный характер, а эффективная энтальпия разрушения материала сохраняет постоянное значение вдоль тела. Эти данные позволяют проводить расчеты уноса и для других условий обтекания.

Однако, выбор системы неравновесных реакций и констант скоростей с учетом продуктов разложения тефлона в этих работах был достаточно произвольным. Проверка адекватности выбранной системы реакций может быть проведена сопоставлением с измерениями распределений неравновесных параметров в следе: спектральной интенсивности излучения, электронной и ионной концентрации. Известна только одна работа [7] с результатами измерений СВЧ-интерферометром электронной концентрации  $N_e$  за сферой из тефлона диаметром  $D = 19$  мм, летящей в воздухе со скоростью  $V_\infty = 5$  км/с и давлением в трассе  $p_\infty = 26$  мм. рт. ст. Из результатов [7] следует, что распределение  $N_e$  в следе за тефлоновой сферой для расстояния  $x/D \leq 900$  существенно отличается от  $N_e$  в следе за стальной сферой, что является следствием дополнительных реакций с продуктами уноса тефлона.

В последнее время в ИМ МГУ на баллистической установке были выполнены измерения  $N_e$  в следе за тефлоновыми моделями  $D = 4,9$  мм, летящими при  $V_\infty = 5,5 - 6$  км/с в воздухе при  $p_\infty = 40$  мм. рт. ст. Измерения проводились зондами и СВЧ-резонаторами. Предварительный анализ этих измерений показал, что распределение  $N_e$  за сферой из тефлона мало отличается от  $N_e$  в следе за медной сферой вплоть до расстояний  $x/D < 900$ , а отличие становится заметным при  $x/D > 1000$ .

Для теоретического объяснения физико-химических процессов в следе при наличии уноса тефлона и объяснения полученных противоречивых экспериментальных результатов вначале необходимо

знать химический состав образующейся многокомпонентной плазмы.

В данной работе проведены систематические вычисления равновесного состава воздушной плазмы с продуктами разрушения тефлона для условий баллистических экспериментов в области задней критической точки за телом. Результаты расчетов позволяют определить существенные компоненты в следе и могут служить в качестве начальных данных для решения системы газодинамических уравнений, описывающих неравновесное течение в дальнем следе [8].

В [9] непосредственными расчетами химически неравновесных турбулентных течений с большим количеством компонентов и реакций в дальнем следе показано, что неточность в выборе начальных условий для электронной концентрации в пределах порядка величины проявляется только вблизи начального сечения  $(x - x_H)/D < 100$  и не сказывается на дальнейшем профиле  $N_e(x)$  вдоль оси следа при  $(x - x_H)/D > 200$ .

Отмеченный принцип "химической стабилизации" [9] по значениям начальных концентраций практически очень важен, поскольку позволяет задавать начальные значения ряда концентраций (которые обычно плохо известны) не очень точно и получать в дальнем следе, где проводится большинство измерений  $N_e$ , достоверные распределения концентраций.

Конечно, термодинамически равновесная модель течения носит ограниченный характер. Она отвечает на вопрос, каково конечное состояние многокомпонентной системы и не дает ответа, а какое время достижения этого состояния. Для ответа на последний вопрос необходимо использовать кинетические модели для неравновесных реакций. В настоящее время существует достаточно полное количество данных для использования термодинамически равновесных моделей и, в то же время, отсутствуют экспериментальные константы скоростей наиболее важных реакций с точки зрения поставленной задачи, а именно реги-

страции параметров потока. Как следствие при интерпретации полученных результатов следует иметь в виду следующее. Если расчеты равновесного состава предсказывают понижение концентрации электронов  $N_e$ , то в реальной системе, в результате кинетических реакций, концентрация электронов может уменьшиться в меньшее количество раз. Однако, если равновесные расчеты не предсказывают понижения концентрации электронов, то полностью исключает данные примесные компоненты из роли определяющих соединений, влияющих на снижение  $N_e$ .

Приведенные ниже результаты представляют также самостоятельный интерес для приложений в физике низкотемпературной плазмы с участием продуктов разложения тефлона.

### Выбор диапазона расчетных параметров

В результате деструкции фторопласта на поверхности тела образуется смесь фтороуглеродов, состав которой зависит от давления [6]. В соответствии с результатами [6] предполагается, что образуется мономер  $C_2F_4$ , т.е. газ, поступающий в пограничный слой, состоит из одной компоненты. Приведенные ниже результаты рассчитаны как функция доли молекул  $C_2F_4$  в воздухе (начальный элементный состав  $0.8 N + 0.2 O + \chi_{\text{дОС}}$ ).

Для рассмотренных экспериментов образование различных соединений из компонентов воздуха и продуктов уноса тефлона протекает в области задней критической точки за телом и при этом предполагается установление химического равновесия при заданной температуре  $T$  и давлении  $p$ . Обоснованием этому служат оценки времени нахождения частиц газа в области возвратно-циркуляционной зоны и характерного времени протекания реакций, выполненные в [10] для баллистических экспериментов. Суммарная доля  $C_2F_4$  ( $\chi_{\text{дОС}}$ ) в этой области за телом рассчитывалась на основе формул [5, 6] для скорости уноса массы с

единицы площади и интегрирования по поверхности лобовой части тела.

Температура  $T$ , давление  $p$  и положение задней критической точки  $x_T/D$  определялись на основе теории Чепмена-Корста по аппроксимационным формулам [1]:

$$\begin{aligned}x_T/D &= 0.1625 + 0.05625 M_\infty \\ p/p_\infty &= 1 + 0.03648 M_\infty^2 / (x_T/D) \\ T &= 10.02 M_\infty^2 + F(p)\end{aligned}$$

$$F(p) = 10^3 \cdot \{1529(p/p_0) + 3.851\} / \{1000(p/p_0) + 3.085\}$$

где  $p_0$  - давление при нормальных условиях,  $M_\infty$  - число Маха набегающего потока,  $D$  - диаметр тела.

В результате определены следующие характерные диапазоны параметров для экспериментов [7]:  $2000 \text{ К} < T < 5600 \text{ К}$ ,  $60 \text{ мм. рт. ст.} < p < 600 \text{ мм. рт. ст.}$ ,  $10^{-4} < \chi_{\text{доб}} < 0.12$ .

Отметим, что наличие в ближнем следе градиентов температуры и концентраций может вызывать диффузионные потоки элементов и нарушать их начальные балансовые соотношения. В [10] приведены оценки максимальных величин отклонения от исходного соотношения концентраций элементов в набегающем потоке и следе за счет диффузии, которые не превышают 15%.

### Метод и результаты расчета

Расчет равновесного состава смеси воздуха с продуктами разложения тефлона проведен по программе VCS [13] с использованием термодинамических данных из банка ИВТАН-ТЕРМО (версия 1986 г.) [11] и справочника [12] в рамках модели идеального ассоциированного газа (см. более подробно [10]). Для нахождения равновесного состава в программе VCS минимизируется общая энергия Гиббса системы

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

при постоянных температуре, давлении и элементном составе при

условии неотрицательности равновесных чисел молей  $n_i$ . Считалось, что химические потенциалы  $\mu_i$  компонентов плазмы описывается как

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln (p_i/p^{\circ})$$

где  $\mu_i^{\circ}$  стандартный химический потенциал (молярная стандартная энергия Гиббса идеализированного состояния данного газа при стандартном давлении),  $p^{\circ} = 101325$  Па - стандартное давление,  $p_i$  - парциальное давление газа. Алгоритм расчета описан в [13].

В банке данных ИВТАН-ТЕРМО [11] и справочнике [12] приведены данные, из которых были рассчитаны молярные энергии Гиббса для 75 газофазных соединений, которые могут образовываться из элементов N, F, O, C и электрона. Это нейтральные молекулы (O, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, F, F<sub>2</sub>, FO, F<sub>2</sub>O, N, N<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NF, NF<sub>2</sub>, NF<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, FNO, FNO<sub>2</sub>, FNO<sub>3</sub>, F<sub>3</sub>NO, C, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F, C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, FCO, F<sub>2</sub>CO, CN, NCN, CNN, CNC, CCN, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, NCO, FCN), положительные ионы (O<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, NO<sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>, C<sub>2</sub><sup>+</sup>, CO<sup>+</sup>, CO<sub>2</sub><sup>+</sup>, CN<sup>+</sup>), электрон e и отрицательные ионы (O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sup>-</sup>, C<sub>2</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>).

В результате расчета равновесного состава получены молярные доли соединений  $x_i = n_i / \sum_i n_i$ , равновесные парциальные давления  $p_i = x_i p$ , где  $p$  - общее давление, и равновесные концентрации  $N_i = p_i / RT$ .

Результаты расчетов равновесного состава при параметрах, типичных для экспериментов [7], приведены на рис. 1 - 6.

На рис. 1 и 2 показаны зависимости объемных концентраций основных компонентов плазмы от доли добавка C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> к воздуху при фиксированном давлении (300 мм. рт. ст) и температуре (3000 К - рис. 1, 4000 К - - рис. 2). В поведении концентраций компонентов плазмы от количества унесенного тефлона (см. рис. 1 и 2) можно выделить два участка, разделенных между собой "критической" точкой с содержанием тефлона  $\chi_{\text{доб}} = 0.1$ . До "критической" точки равновес-

ное состояние соответствует разложению тефлона на фтор и оксид углерода (при низких температурах также присутствует некоторое количество  $F_2CO$ ). Концентрация фтора и оксидов углерода линейно повышаются с увеличением уноса тефлона. Появление критической точки связано с тем, что при больших долях добавки она начинает влиять на состав воздуха – практически весь свободный кислород связывается в  $CO$ . После "критической" точки избыток углерода существует в виде продуктов разложения фторуглеродов и циана.

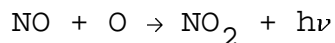
Из рисунков 1 и 2 видно, что если при  $\chi_{доб} < 0.01$  концентрация  $NO^+$  значительно выше концентрации  $F^-$ , то при  $\chi_{доб} \geq 0.1$  концентрация  $F^-$  преобладает над  $NO^+$ , концентрация электронов падает, и в этой области становится заметным образование иона  $C^+$ . Среди излучающих компонентов в видимой и инфракрасной области спектра при этих условиях образуются заметные количества  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CN$  и  $C$ .

На рис. 3 и 4 показаны зависимости основных компонентов от температуры при фиксированной величине добавки ( $\chi_{доб} = 0.05$ ) и давлении (60 мм. рт. ст. – рис. 3, 600 мм. рт. ст. – рис. 4). Видно, что с ростом давления концентрация  $C^+$  становится ниже концентрации  $F^-$ . Основным отрицательным ионом является  $F^-$ , концентрация которого превышает  $O^-$  и  $O_2^-$ . Концентрации  $O_2$  и  $CO_2$  сильно убывают с ростом температуры, а концентрации  $CN$ ,  $C$ ,  $C^+$  наоборот возрастают.

Обсудим влияние уноса тефлона на концентрацию электронов. На рис. 5 приведено отношение концентрации электронов в смеси воздуха с добавками продуктов разложения тефлона и в чистом воздухе в зависимости от температуры для давления  $p = 60$  мм. рт. ст. (рис. 5а) и  $p = 600$  мм. рт. ст. (рис. 5б). Кривые 1–5 соответствуют  $\chi_{доб} = 0,001; 0,01; 0,05; 0,08; 0,1$ .

Добавка продуктов разложения тефлона дает два эффекта, которые оба приводят к снижению концентрации электронов (рис. 1, 2 и 5). До "критической" точки образование свободного фтора приводит к появлению устойчивых отрицательных ионов  $F^-$ , что значительно понижает концентрацию электронов вплоть до 3000 К. В добавление к этому после "критической" точки резко понижается концентрация NO (в воздухе нет свободного кислорода), что приводит к дополнительному снижению концентрации электронов. Снижение  $N_e$  особенно значительно в области  $T \leq 3000$  К и сильно возрастает с увеличением  $\chi_{\text{доб}}$  и ростом давления. Отмеченный эффект снижения  $N_e$  важен для радиопросветления плазмы и проявляется уже при сравнительно малых значениях  $\chi_{\text{доб}} \approx 10^{-2} - 10^{-3}$ .

Известно [2], что в следе за телом, летящим в воздухе, рекомбинационное излучение в видимой области обусловлено реакцией рекомбинации



В [14] проведены расчеты теплового и хемолюминесцентного излучения воздуха в следе за телом при числах Маха  $M_\infty = 10 - 16$ . Установлено, что в следе за телом интенсивность хемолюминесцентного излучения существенно выше (на 4-5 порядков) теплового излучения. Показано хорошее соответствие расчетов интенсивности спектрального излучения в следе с измеренными в баллистическом эксперименте. Поэтому представляет интерес в рамках принятых в работе предположений оценить влияние примесей разложения тефлона на концентрацию излучающего компонента  $NO_2$ , определяющего хемолюминесцентного излучения в следе.

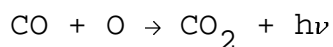
На рис. 6 показаны рассчитанные отношения концентрации  $NO_2$  в смеси воздуха с добавками продуктов разложения тефлона и в чистом воздухе  $\eta = N_{NO_2} / N_{NO_2}(\text{воздух})$  в зависимости от температуры для для



давления  $p = 60$  мм. рт. ст. (рис. 6а) и  $p = 600$  мм. рт. ст. (рис. 6б). Кривые 1–5 соответствуют  $\chi_{\text{доб}} = 0,001; 0,01; 0,05; 0,08; 0,1$ .

Из рис. 6 следует, что при  $\chi_{\text{доб}} \leq 0,05$  зависимость отношения  $\eta$  от температуры очень слабая, а при  $\chi_{\text{доб}} \geq 0,1$  эта зависимость становится существенной. Увеличение давления влияет на  $\eta$  также как и рост температуры (в зависимости от диапазона  $\chi$ ).

Следует отметить резкое уменьшение  $\eta$  при  $\chi_{\text{доб}} \geq 0,1$ , что связано с тем, что за "критической" точкой практически весь свободный кислород связывается с углеродом и не идет образование  $\text{NO}_2$  (рис. 1, 2). Таким образом, данные расчеты (рис. 6) предсказывает, что при  $\chi_{\text{доб}} \geq 0,1$  следует ожидать заметного снижения хемолуминесцентного излучения  $\text{NO}_2$  в следе и появления аналогичного излучения из-за реакции



вследствие образования  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в смеси воздуха с продуктами разложения тефлона.

Представленные расчеты являются основой для выбора условий проведения экспериментов с тефлоном с целью регистрации понижения электронной концентрации и хемилуминесцентного излучения воздуха в следе за телом.

### Благодарности

Частичное финансирование данной работы осуществлено по Гранту "Университеты России".

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безменов А. Е., Алексашенко В. А. Радиофизические и газодинамические проблемы прохождения атмосферы. М., Машиностроение, 1982, 191 с.

2. Андреев Е. П., Пилюгин Н. Н., Таганов О. К., Тихомиров С. Г. Исследование излучения газов в аэробаллистическом эксперименте. М., изд. Москов. ун-та, 1988, 135 с.
3. Юревич Ф. Б., Ролин М. Н. Методика расчета уноса массы тефлона при разрушении его в высокотемпературном газовом потоке. Инж. – физ. Ж., 1971, т. 20, н 1, с. 70–75.
4. Гринберг Р. А., Кемп Н. Х., Рей К. Л. Структура ламинарного пограничного слоя смеси воздуха с продуктами аблации тефлона. РТК, 1970, т. 8, н 4, с. 14–23.
5. Прозорова Э. В., Резников Б. И. Разрушение теплозащитного покрытия из тефлона при гиперзвуковых скоростях полета. ПМТФ, 1974, н 4, с. 94–100.
6. Беспалов В. Л., Залогин Г. Н. Разрушение фторопласта в потоке диссоциированного воздуха. Изв. АН СССР, МЖГ, 1984, н 3, с. 103–109.
7. Infosino C.J., Gastrock R.R., Leverance R.A. Ballistic range measurements of wake electron density and spectral emission. AGARD Conf. Proc, 1967, v. 2, N 19, p. 1–21.
8. Пилюгин Н. Н., Тихомиров С. Г., Чернявский С. Ю. Приближенный метод расчета параметров воздуха и интенсивности излучения в дальнем следе. Изв. АН СССР, МЖГ, 1980, н 6, с. 165–175.
9. Пилюгин Н. Н., Тихомиров С. Г., Чернявский С. Ю. Исследование химически неравновесного дальнего следа за телом. Препринт Ин-та механики МГУ, 1979, н 2222, 55 с.
10. Пилюгин Н. Н., Рудный Е. Б. Расчет равновесного состава воздушной плазмы с продуктами уноса алюминия для условий баллистических экспериментов. ТВТ, 1994, т. 31, н 4, (в печати).

11. Гурвич Л. В. ИВТАНТЕРМО – автоматизированная система данных о термодинамических свойствах веществ. Вестн. АН СССР, 1983. N 3. с. 54–65.
12. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник в 4-х томах. Отв. ред. В. П. Глушко, М., Наука, 1978–1983 гг.
13. Smith W.R., Missen R.W. Chemical reaction. Equilibrium analysis. Theory and algorithms. 1982, John Wiley & Sons, NY, 364 pp.
14. Пилюгин Н. Н.. О моделировании неравновесных явлений и излучения воздуха при гиперзвуковых скоростях в баллистических экспериментах. Ж. Астроном. Вестник, 1994, т. 28, N 2, с. 108–117.

## ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Концентрации основных компонентов воздушной плазмы с продуктами уноса тефлона ( $T = 3000$  К,  $p = 300$  мм. рт. ст., начальный элементный состав  $0.8 N + 0.2 O + \chi_{\text{Доб}}$ ).

Рис. 2. Концентрации основных компонентов воздушной плазмы с продуктами уноса тефлона ( $T = 4000$  К,  $p = 300$  мм. рт. ст., начальный элементный состав  $0.8 N + 0.2 O + \chi_{\text{Доб}}$ ).

Рис. 3. Концентрации основных компонентов воздушной плазмы с продуктами уноса тефлона ( $p = 60$  мм. рт. ст., начальный элементный состав  $0.8 N + 0.2 O + 0.05 C_2F_4$ ). а – нейтральные компоненты, б – заряженные компоненты.

Рис. 4. Концентрации основных компонентов воздушной плазмы с продуктами уноса тефлона ( $p = 600$  мм. рт. ст., начальный элементный состав  $0.8 N + 0.2 O + 0.05 C_2F_4$ ). а – нейтральные компоненты, б – заряженные компоненты.

Рис. 5. Понижение концентрации электронов при добавках тефлона (начальный элементный состав  $0.8 N + 0.2 O + \chi_{\text{Доб}}$ ) по сравнению с чистым воздухом ( $\chi_{\text{Доб}} = 0$ ). а –  $p = 60$  мм. рт. ст., б –  $p = 600$  мм. рт. ст. 1 –  $\chi_{\text{Доб}} = 0.001$ , 2 –  $\chi_{\text{Доб}} = 0.01$ , 3 –  $\chi_{\text{Доб}} = 0.05$ , 4 –  $\chi_{\text{Доб}} = 0.08$ , 5 –  $\chi_{\text{Доб}} = 0.1$ .

Рис. 6. Понижение концентрации  $NO_2$  при добавках тефлона (начальный элементный состав  $0.8 N + 0.2 O + \chi_{\text{Доб}}$ ) по сравнению с чистым воздухом ( $\chi_{\text{Доб}} = 0$ ). а –  $p = 60$  мм. рт. ст., б –  $p = 600$  мм. рт. ст. 1 –  $\chi_{\text{Доб}} = 0.001$ , 2 –  $\chi_{\text{Доб}} = 0.01$ , 3 –  $\chi_{\text{Доб}} = 0.05$ , 4 –  $\chi_{\text{Доб}} = 0.08$ , 5 –  $\chi_{\text{Доб}} = 0.1$ .

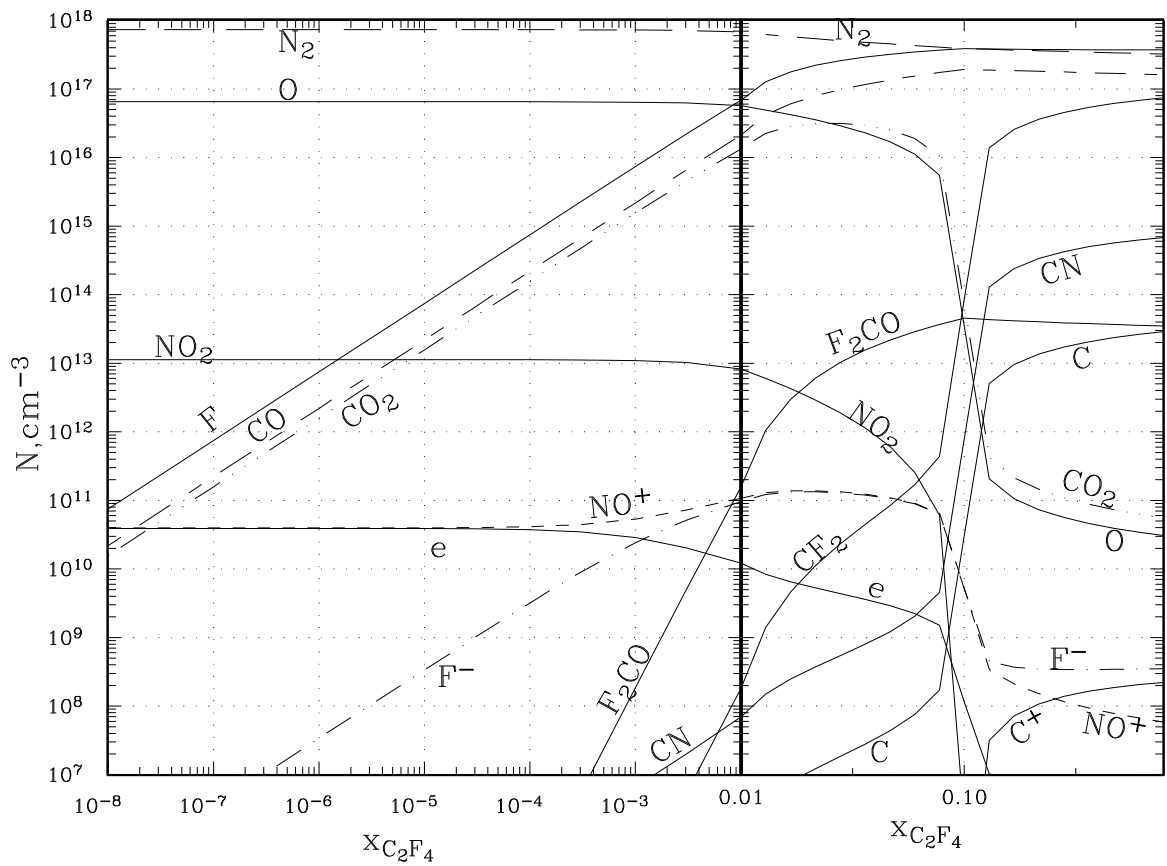


Рис. 1

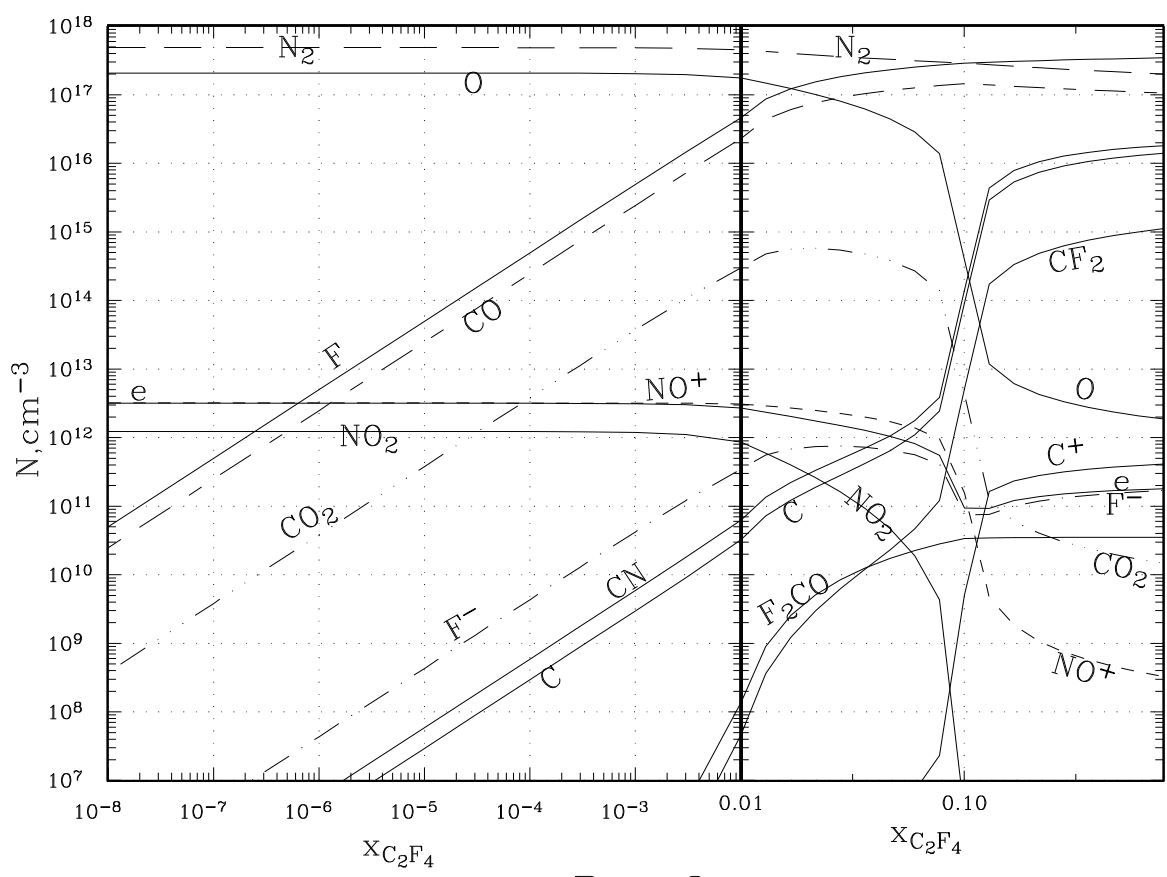


Рис. 2

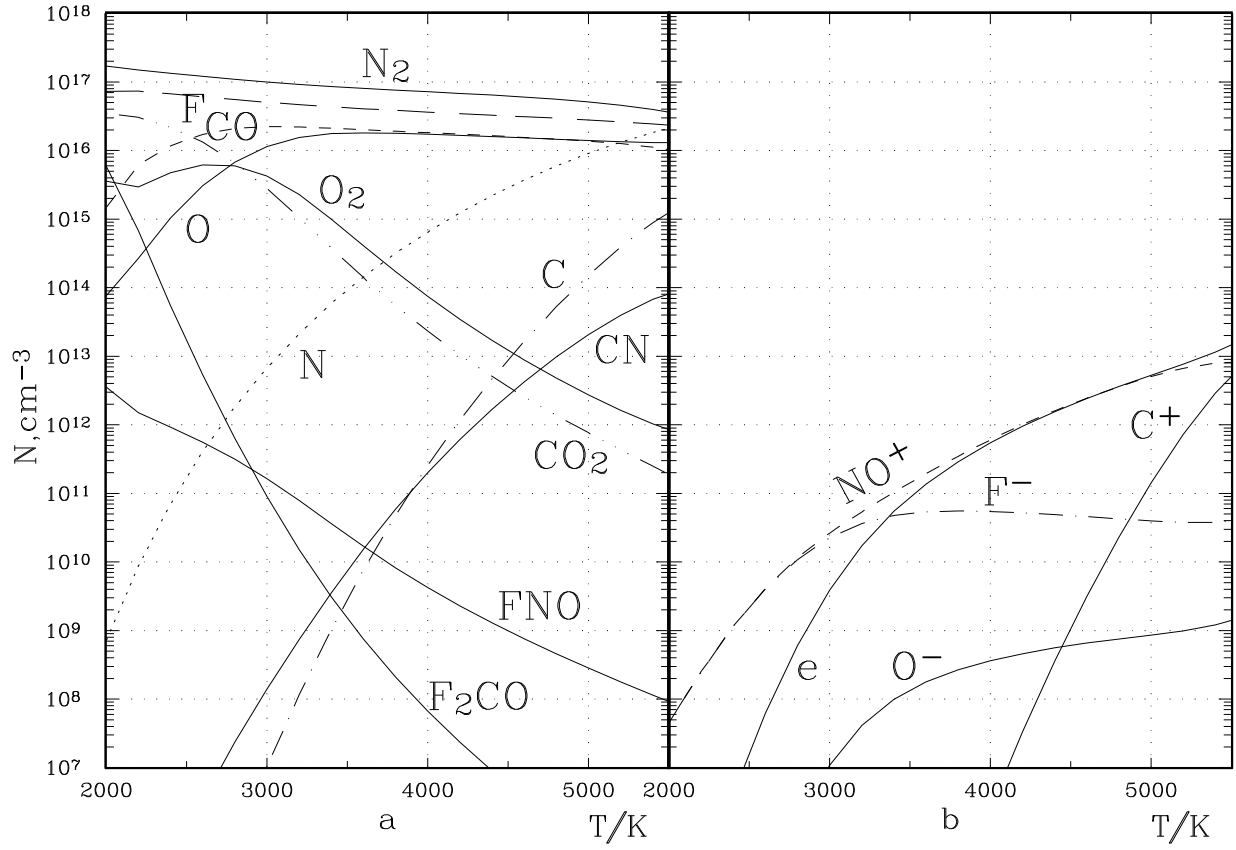


Рис. 3

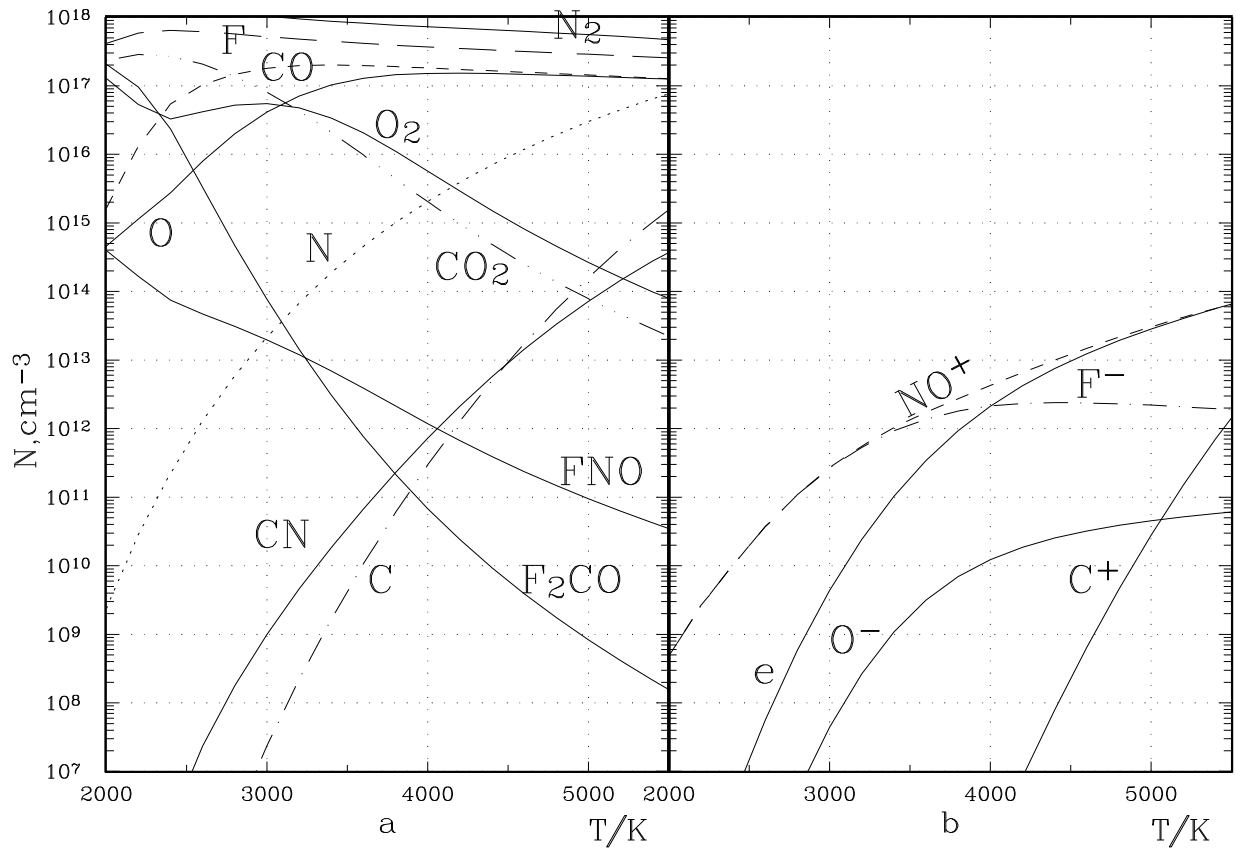


Рис. 4

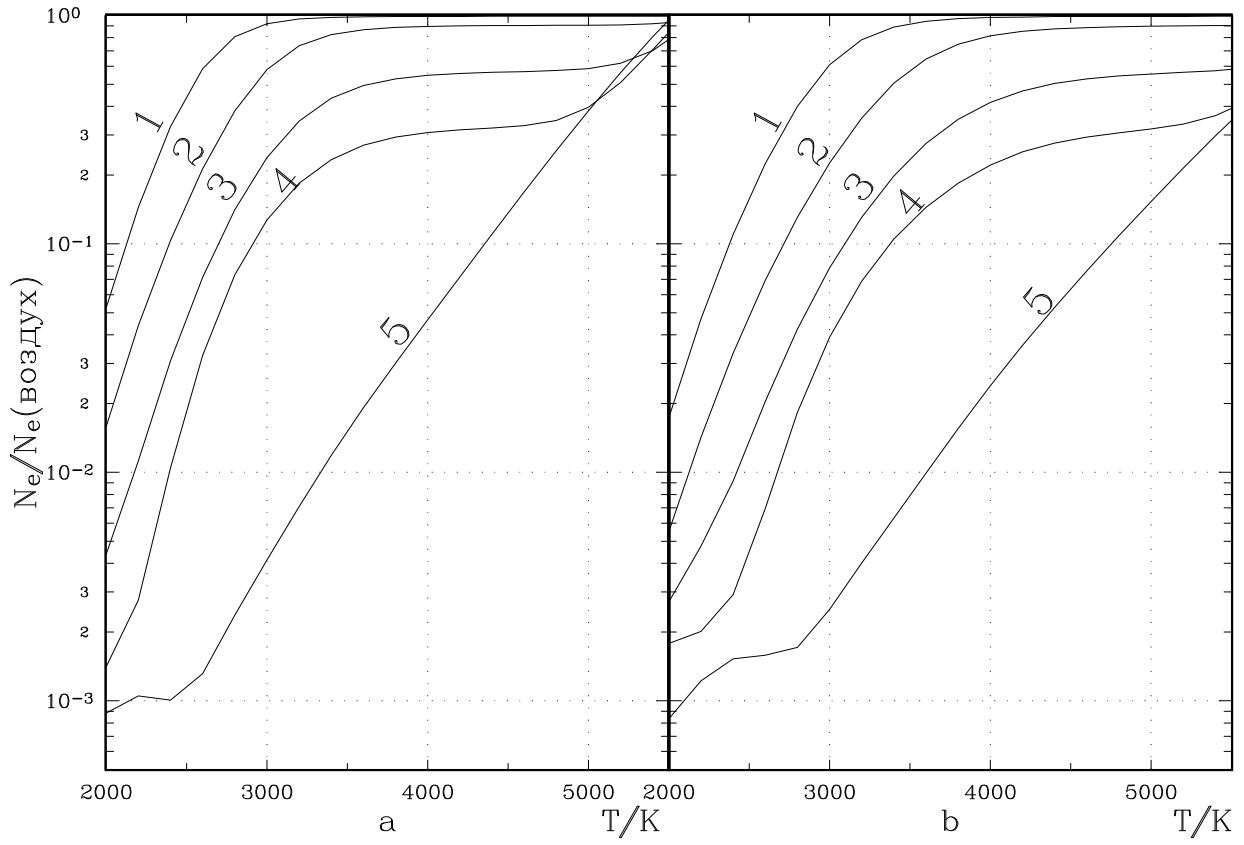


Рис. 5

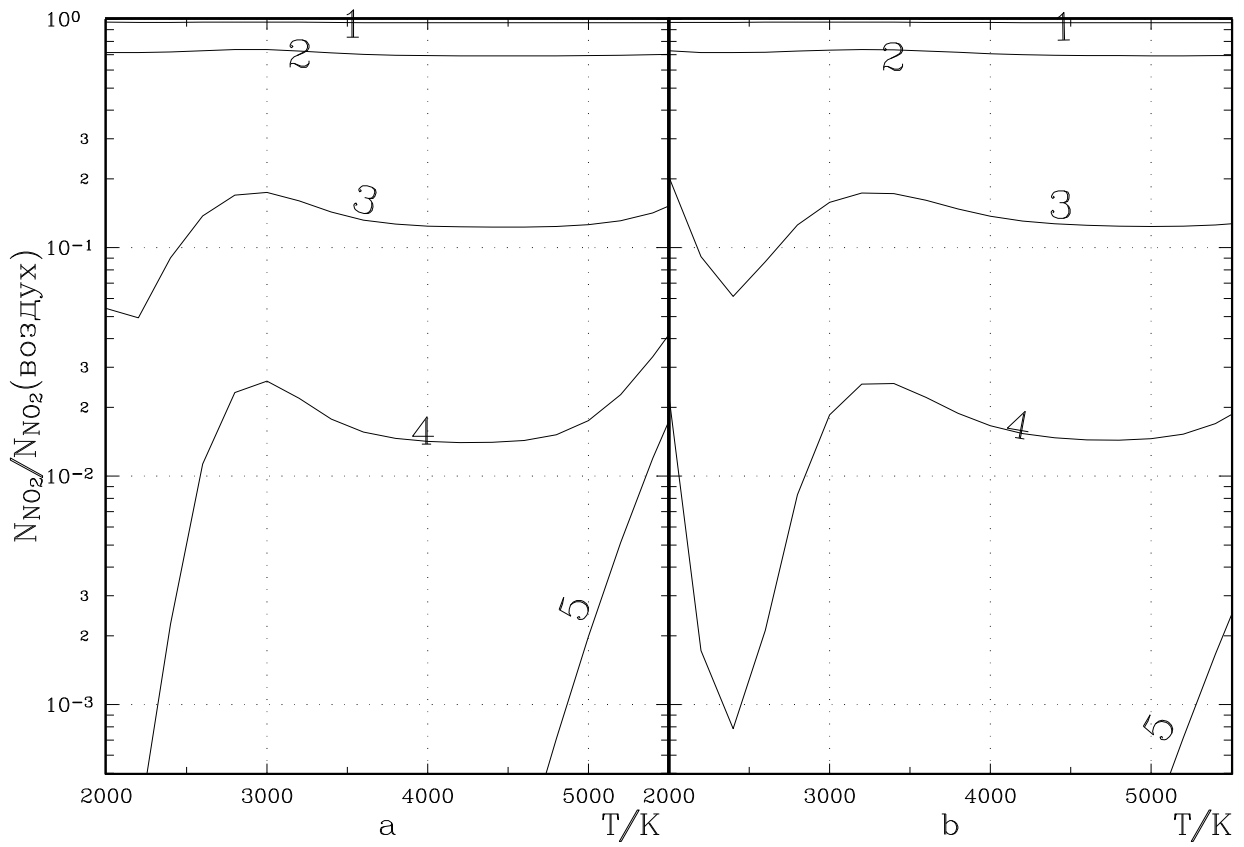


Рис. 6