

Study of the Phenol Destruction Process under High Thermal Loads

Vlada K. Batygina

*Moscow Institute of Thermal Technology (MITT),
Moscow, 127273, Russia*

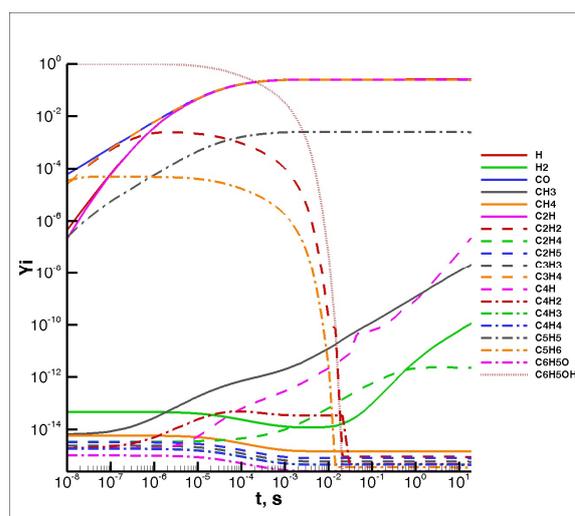
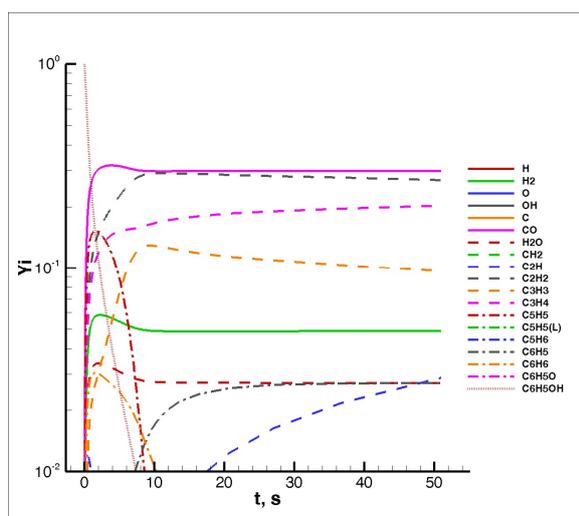
*Ishlinskyi Institute for Problems in Mechanics Russian Academy of Sciences (IPMech RAS),
Moscow, 119526, Russia*

vladabatigi@yandex.ru

Abstract

A brief review of works devoted to the destruction of phenolic materials is given. Several kinetic models of phenol decomposition are considered. Calculations of phenol decomposition according to the front model for a number of initial data are performed.

Keywords: phenol, heat-shielding materials, composites, destruction, ablation



Species composition over time for 18 reactions model (from the left), species composition over time for 19 reactions model (from the right)

УДК 533.7

Исследование процесса разрушения фенола при высоких тепловых нагрузках

В. К. Батыгина

*АО «Корпорация «Московский институт теплотехники»,
Россия, Москва, 127273, Берёзовая аллея, 10*

*Институт Проблем Механики им. А. Ю. Ишлинского РАН,
Россия, Москва, 119526, проспект Вернадского, д. 101-1*

vladabatigi@yandex.ru

Аннотация

Проведён краткий обзор работ, посвящённых разрушению фенольных материалов. Рассмотрено несколько кинетических моделей разложения фенола. Выполнены расчёты разложения фенола по фронтальной модели для ряда исходных данных.

Ключевые слова: фенол, теплозащитные материалы, композиты, разрушение, абляция.

1. Введение

При разработке высокоскоростных летательных аппаратов крайне важной задачей является определение необходимой теплозащиты. Аппарат в полёте подвергается значительным тепловым нагрузкам, и чтобы избежать критического влияния этих нагрузок на силовые элементы, разрабатываются новые высокотехнологичные материалы. Для этих материалов необходимо определять характер их поведения в экстремальных условиях. С данной целью разрабатываются математические модели разрушения, основанные на экспериментальных данных и химическом составе материала. Такие модели должны позволять оценить теплозащитный потенциал и требуемую толщину теплозащитного покрытия.

2. Обзор

Чаще всего фенольные материалы производятся на основе углерода, заливаемого фенольной смолой, иногда в качестве матрицы участвует стекловолокно, кремнезём или нейлон. В литературе рассматривались различные кинетические модели, описывающие химическое взаимодействие материалов и набегающего потока газа, как правило, воздуха или азота. Также описано множество экспериментов по разложению термостойких материалов в дуговых струях, аэротрубках, плазматронах.

Так, в работе [1] разработаны граничные условия, включающие окисление, азотирование и сублимацию углеродного материала с выделением пиролизного газа, на основе сохранения масс веществ на поверхности, обтекаемой воздухом. Рассмотрено две модели взаимодействия между газом и поверхностью: кинетическая модель Парка [2] и модель Жлуктова [3]. Все разработанные модели испытаны на трёх тестовых примерах: графитовый образец в струе дугового реактивного двигателя, ТЗП РСА спускаемой капсулы аппарата Stardust [4] при пиковой нагрузке, а также фенол-углерод высокой плотности аппарата, возвращаемого на Землю с Марса, тоже при пиковой нагрузке.

В работе [5] описана разработка новой особо точной методологии для расчёта потоков, излучения, абляции при входе в атмосферу. Она включает в себя осесимметричные неравномерные уравнения Навье – Стокса, объединённые с расчётом излучения и тепловой моделью материала. Рассматривается вход спускаемой капсулы в атмосферу Земли со скоростью

12.6 км/с. Расчёты показывают, что на задней и передней части капсулы сильно отличаются и нагрев, и профили давления. Представлена химическая модель воздуха.

Цель работы [6] состоит в том, чтобы описать и продемонстрировать новые возможности программы TITAN, моделирующей двумерную абляцию поверхности и внутреннюю теплопроводность, термические разрушения и поток пиролизных газов для теплозащитных материалов. Представлено применение программы TITAN для анализа ортотропного углерод-фенольного материала низкой плотности в дуговых и полётных условиях, соответствующих условиям полёта модуля Орион. Приведены уравнения, запрограммированные в коде TITAN, описана процедура их решения, описаны тестовые примеры с различными граничными условиями и свойствами материалов, на которых проверялась корректность решения.

В работах [7] и [8] представлены модели для пористых материалов. Модель из [7] была реализована в Porous Material Analysis Toolbox на основе OpenFoam (РАТО), представлены приложения для двух высокотемпературных инженерных задач. В [8] разработаны модели для окисления углеродной матрицы и коксового слоя двух пористых абляторов с идентичным химическим составом, но различной структурой. Они позволяют воспроизвести ряд явлений, которые не способны воспроизвести модели на базе исключительно химического состава. Применительно к теплозащите аппарата Stardust модель воспроизводит неожиданный скачок плотности, измеренный в коксовом слое вернувшейся капсулы.

В работе [9] расчёты абляции были выполнены для углеродных и фенольных материалов с использованием двух наборов термодинамических таблиц — CEA и JANAF. Прогнозы абляции сопоставимы при низких и умеренных тепловых потоках, а для высоких тепловых потоков модель химического равновесия CEA предсказывает более низкую скорость абляции, чем JANAF.

В работе [10] представлена общая теория для абляционной термохимии теплозащитных материалов на основе углерода и кремния. Теория рассматривает возможность одновременной абляции, пиролиза, ограничений поверхностных элементов, неравновесных поверхностных реакций и разрушения материала. Численные процедуры для решения уравнений описаны и включены в код расчёта многокомпонентной абляции термохимии.

Работа [11] обобщает новую формулировку для моделей реакции PICA-подобных материалов на высокоэнтальпийные среды. Новая формулировка состоит из уравнений сохранения для видов, массы и энергии в пористых средах. Разработанный код был тщательно проверен с помощью аналитических решений и сравнений результатов с результатами, полученными с использованием различных численных методов и методик. Обобщены примеры случаев проверки, показывающие превосходную точность. Представлены примеры случаев отклика материала, показывающие возможности кода.

В статье [12] описан полностью неявный код абляции и термического отклика, который моделирует пиролиз и абляцию теплозащитных материалов и систем. Управляющие уравнения, которые включают сохранение энергии, трехкомпонентную модель разложения и баланс поверхностной энергии, решаются с помощью подвижной сетки. Выполнены две группы параметрических исследований аблятора из фенольного пропитанного углерода: в условиях полёта Orion для предлагаемой траектории возвращения на Луну и в различных условиях испытаний для моделей дуговых струйных двигателей.

В работе [13] подробно описывается разработка и тестирование подхода неравновесной абляции и пиролиза для проектирования систем тепловой защиты и кода NEQAP, который реализует этот подход. NEQAP моделирует одномерную реакцию системы тепловой защиты на нагревание среды, связанное с входом в атмосферу. Проведен ряд исследований для изучения эффектов термической и химической неравновесности на реакцию материала абляторов со свойствами, аналогичными PICA.

Работа [14] рассматривает процесс образования воды в результате разложения фенольной смолы. Для анализа используется код РАТО, встроенный в OpenFOAM. С помощью простой модели, которая меняет локально теплопроводность материала в зависимости от фазового

состояния воды, получено близкое совпадение температурных кривых с лётными данными. Это показывает, что учёт конденсированной фазы воды при расчётах абляции может дать более точные результаты.

В работе [15] исследуется механизм изменения формы поверхности фенол-нейлона низкой плотности. Рассматриваются модели для окрестности критической точки, показывающие важность учёта реакций между пиролизными газами и коксом при относительно низких давлениях торможения. Проводится сравнение скорости уноса массы, полученной в эксперименте по абляции фенол-нейлонового образца в аэротрубе Техасского университета, с рассчитанной. Проведена оценка скорости перемещения границы по методике Скала и Гильберта [16]. Скорость для графита несколько выше, так как пиролизные газы блокируют часть конвективного нагрева, а также реакции горения этих газов с воздухом забирают кислород, который бы в ином случае поступал к поверхности. Но качественно характер зависимости совпадает с экспериментом.

В работе [17] рассматривается нейлон-силикон-фенольный материал Ортостралон. Описывается феноменологическое выражение процесса механической и термохимической эрозии материала, приведены результаты эксперимента с образцом в плазматроне.

В статье [18] рассматривается сопло, покрытое фенол-кремнезёмным материалом. Такой материал обладает отличной изоляционной способностью, так что часто используется при проектировании твердотопливных двигателей. В этой работе представлены основные уравнения обугливания, включая вдув пиролизного газа и баланс поверхностной энергии для абляции плавления, а также граничные условия, определяемые внутренней баллистикой, и все это численно реализовано в коммерческом CFD-решателе FLUENT. Кроме того, представлены результаты статических огневых испытаний, проведенных с использованием небольшого баллистического двигателя для оценки баллистики, в котором используется вставка сопла из диоксида кремния и фенола. Показано, что реализация фиксирует все соответствующие физические явления.

В работе [19] описан новый материал — углеродный войлок, пропитанный фенольной смолой. Для этого нового материала была создана модель абляции и термических свойств. Результаты моделирования сравнены с экспериментом по разрушению в струе дугового нагревателя и получено хорошее совпадение. Скорость абляции и у жёсткого, и у войлочного ТЗП близки, но температуропроводность у войлочного ниже. В экспериментах получены плотность, элементный состав, скорость разложения, удельная теплоёмкость чистого материала, теплопроводность чистого материала и кокса при двух давлениях для обоих материалов.

В работе [20] производится проверка модели абляции и термического отклика РСА на эксперименте в дуговой струе с тепловым потоком и давлением в критической точке, равными от 107 Вт/см² и 2,3 кПа до 1100 Вт/см² и 84 кПа соответственно. Данные по уносу массы, максимальной температуре поверхности, температуре по толщине материала и глубине коксования хорошо согласуются с расчётными.

В статье [21] предлагается модель пиролиза для термической деградации углеродного/фенольного аблятора РСА. Затем параметры модели калибруются с использованием надежной двухэтапной методологии: сначала используется детерминированная оптимизация для получения наилучшей оценки параметров калибровки на основе экспериментальных данных, затем выполняется стохастический байесовский вывод для исследования вероятного набора решений с учетом экспериментальных неопределенностей. Откалиброванная модель обеспечивает точное описание процесса пиролиза при различных скоростях нагрева.

В работе [22] описана разработка и калибровка новой модели пиролиза фенольного пропитанного углерода (РСА) при высокой скорости нагрева на основе экспериментов по термическому разложению. Калибровка основана на точном количественном определении пиролизных газов, полученных с помощью анализа масс-спектропии во время термического разложения при высоких скоростях нагрева, имитирующих условия полета. Калибровка модели достигается путем объединения Porous Material Analysis Toolbox на основе OpenFOAM (PATO)

с программным обеспечением для оптимизации (Dakota). Новая модель описывает как потерю массы материала, так и газообразные виды, образующиеся во время пиролиза.

В работе [23] представлено решение уравнений применительно к неравновесному потоку продуктов пиролиза газа через слой кокса абляционного теплового экрана. Сравнения рассчитанных составов выходного газа с экспериментально определёнными составами между 1550°F и 2300°F используются для демонстрации надежности модели и иллюстрации недостатков расчётов замороженного и равновесного потока

В статье [24] описана полностью неявная модель абляции и термического отклика для одномерного переноса тепла в многослойном материале, который может испаряться с передней поверхности и разлагаться в глубине. Решения сравниваются с решениями в существующих кодах, а также с данными экспериментов в дуговом реактивном нагревателе. Численные эксперименты показывают, что новый код более стабилен и решает гораздо более широкий спектр задач по сравнению со старым кодом. Для демонстрации его возможностей представлены приложения для термического анализа и определения размеров теплозащитных экранов для планетарных миссий Stardust, Mars Microprobe (Deep Space II), Saturn Entry Probe и Mars 2001 с использованием усовершенствованных лёгких керамических абляторов, разработанных в исследовательском центре NASA Ames.

В работе [25] описаны эксперименты по уносу фенол-нейлона, обтекаемого азотом, смесью азота и кислорода, смесью азота и углекислого газа. Проведён 21 эксперимент с различными условиями над образцами из фенол-нейлона низкой плотности. Для всех экспериментов рассчитаны общая скорость уноса массы, скорость уноса за счёт пиролиза, скорость уноса кокса, скорость образования кокса, скорость образования газов.

В работе [26] три армированных полимерных материала испытывались нагревом в азоте до 700°C с различными скоростями. Представлены данные экспериментов по уносу. Показано, что экстраполяция результатов для низких скоростей нагрева на условия высоких скоростей не работает. С кинетической теорией все результаты коррелируют удовлетворительно, приведены константы реакций для рассмотренных полимеров, один из которых фенольный.

В работе [27] приведены результаты экспериментов на новой экспериментальной установке по пиролизу отверждённой фенольной смолы при высоких скоростях нагрева. Можно видеть, что характер пиролиза отличается, и экстраполировать данные с низких скоростей нагрева некорректно. Унос массы в результате пиролиза при более быстром нагреве происходит раньше, чем при медленном.

В работе [28] были проведены эксперименты по окислению углеродной матрицы углерод-фенольного композита в аэротрубе при температурах от 700 до 1300 К при обтекании сухим воздухом с давлением от 1,6 до 60 кПа. В различных условиях были измерены унос массы, объёмная рецессия и изменения плотности.

В работе [29] были проведены испытания материала PICA в дуговой струе. Новые данные предполагают, что неравновесные эффекты становятся важными для прогнозов абляции при тепловом потоке или давлении ниже примерно 80 Вт/см² или 10 кПа соответственно. Исследуются модификации модели абляции для учета неравновесных эффектов. Прогнозы равновесной и неравновесной моделей сравниваются с данными дуговой струи.

В статье [30] было исследовано поведение трех добавок, Cr₂O₃, Fe и Fe₂O₃, включённых в смоляную фазу типичного фенольно-силикатного обугливаемого абляционного материала. Наибольшее уменьшение глубины обугливания — до 30 % — наблюдалось в композитах, содержащих Fe₂O₃. Результаты микроскопических исследований согласуются с гипотезой о том, что уменьшение глубины обугливания было обусловлено в основном поглощением тепла эндотермическим восстановлением оксидов железа.

В работе [31] для улучшения понимания кинетики реакции были использованы инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR) и анализ выделения газовых продуктов для исследования реакций пиролиза углеродно-фенольной композитной системы. Оцени-

вались опубликованные механизмы пиролиза чистой фенольной смолы для прояснения несоответствий, существующих между механизмами, и определения их применимости к композитной системе. Предложен механизм пиролиза углеродно-фенольных композитов, который описывает реакцию пиролиза смолы как происходящую в трех основных реакционных областях: образование дополнительных сшивок, разрыв сшивок и отрыв ароматических колец.

В работе [32] представлены результаты краткого исследования поведения аблятора РСА при высоком тепловом потоке и давлении в дуговой установке в исследовательском центре NASA Ames. Основной целью исследования было изучение термического отклика РСА при тепловых потоках холодной стенки, значительно превышающих 1500 Вт/см^2 . Результаты показывают, что РСА имеет потенциал для хорошей работы в средах со значительно более высоким тепловым потоком и давлением, чем те, в которых он в настоящее время используется.

В работе [33] разработаны методы масс-спектрометрического и спектроскопического анализа для определения состава и соотношения продуктов пиролиза фенольной смолы. Для каждого класса продуктов используется свой метод и свой эксперимент, чтобы определить состав веществ. Приведены процентные соотношения веществ каждого класса, полученные в экспериментах. Данные показывают, что соотношение между летучими соединениями постоянными газами сильно зависит от скорости нагрева. С помощью масс-спектрометрии в [34] исследован состав веществ при пиролизе РСА в диапазоне температур $100 \div 935^\circ\text{C}$. В условиях, в которых эксплуатируется РСА, важно рассматривать неравновесную химическую кинетику и динамику, понимание которых можно получить при измерениях непосредственно во время динамических химических процессов, включающие в себя высокотемпературное разложение самого материала, взаимодействие продуктов разложения с газом в пограничном слое, а также с изменяющейся поверхностью материала. В работе описан первый шаг в разработке лабораторного подхода к пониманию неравновесной химии абляции в процессе входа в атмосферу. Описаны вещества, выделяющиеся на различных этапах нагрева фенолформальдегидной смолы. Описаны условия экспериментов, в которых проводились измерения. В [35] приведены мольные концентрации 14-ти веществ, образующихся в результате пиролиза РСА, полученные с помощью масс-спектрометрических измерений при 4-х различных скоростях нагрева. Из мольных концентраций и данных по уносу массы получены массовые концентрации и ТГА-кривые.

В работе [36] проведён анализ характеристик разложения фенолформальдегидного полимера с помощью дифференциального термического анализа, газовой хроматографии и элементного анализа. Показано, что весь процесс состоит из серии сложных реакций, начиная от низкотемпературного отверждения до высокотемпературной реакции, которая приводит к образованию углеродного кокса.

В работе [37] проводился пиролиз партии коммерческой фенолформальдегидной смолы резольного типа с использованием процедуры ступенчатого нагрева. Производство продуктов пиролиза количественно определялось с помощью методов газовой хроматографии. Для РСА состав продуктов пиролиза определялся в работе [38].

3. Кинетические модели

Множество композиционных теплозащитных материалов состоят из волокон и нитей, заливаемых фенольными составами. Для твёрдых материалов волокон можно решить уравнение теплопроводности. Фенол — главный разлагающийся материал для таких композитов.

Наиболее полная модель разложения фенола описана в [39] и содержит 135 реакций между 48 веществами. В данной работе используются четыре сокращённые модели пиролиза фенола, указанные в таблицах 1–4. В таблицах приняты следующие обозначения: A – предэкспонентный множитель в уравнении Аррениуса, E_a – энергия активации.

Таблица 1

Модель Брезински пиролиза фенола [40]

№	Реакция	A	E_a
1	$H + C_6H_5O \rightleftharpoons C_6H_5OH$	2.5E+8	0
2	$C_6H_5OH \rightleftharpoons C_5H_6 + CO$	1.50E+11	254.0
3	$C_6H_5OH + H \rightleftharpoons C_6H_5O + H_2$	1.15E+08	51.9
4	$C_6H_5OH + H \rightleftharpoons C_6H_6 + OH$	2.21E+07	33.1
5	$C_6H_5OH + OH \rightleftharpoons C_6H_5O + H_2O$	6.00E+06	0
6	$C_6H_5O \rightleftharpoons CO + C_5H_5$	2.50E+11	183.9
7	$C_6H_5OH + C_5H_5 \rightleftharpoons C_5H_6 + C_6H_5O$	2.67E+08	105.6

Таблица 2

Модель пиролиза фенола из 18-ти реакций между 19-ю веществами [41]

№	Реакция	A	β	E_a
1	$C_6H_5OH \rightleftharpoons CO + C_5H_6$	1.50E+11		254.0
2	$C_6H_5OH + C_5H_5 \rightleftharpoons C_5H_6 + C_6H_5O$	2.67E+08		105.6
3	$C_6H_5OH + H \rightleftharpoons C_6H_5O + H_2$	1.15E+08		51.9
4	$C_6H_5O \rightleftharpoons CO + C_5H_5$	4.58E+11		186.0
5	$C_5H_6 \rightleftharpoons C_5H_5 + H$	1.88 E+15		339.0
6	$C_5H_6 \rightleftharpoons C_2H_2 + C_3H_4$	3.8E+17		435.0
7	$C_4H_4 \rightleftharpoons 2C_2H_2$	1.22E+15		352.0
8	$C_4H_4 \rightleftharpoons C_4H_3 + H$	3.17E+14		369.0
9	$C_4H_3 \rightleftharpoons C_4H_2 + H$	1.12E+14		168.0
10	$C_4H_2 \rightleftharpoons C_4H + H$	2.2E+14		488.0
11	$C_3H_4 + H \rightleftharpoons C_2H_2 + CH_3$	5.94E+02	1.72	33.57
12	$C_3H_3 + H \rightleftharpoons C_3H_4$	5.0E+07		0
13	$C_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_4 + H$	1.07E+13		158.0
14	$C_2H_5 + H \rightleftharpoons 2CH_3$	8.5E+08	-0.44	1.76
15	$C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$	1.81E+17		443.0
16	$C_2H_2 \rightleftharpoons C_2H + H$	7.39E+15		526.0
17	$C_2H_2 + H \rightleftharpoons C_2H + H_2$	5.82E+07		95.87
18	$CH_4 \rightleftharpoons H + CH_3$	1.04E+16		437.0

Таблица 3

Модель пиролиза фенола из 23-х реакций между 19-ю веществами [13]

№	Реакция	A	β	E_a
1	$H + C_6H_5O \rightleftharpoons C_6H_5OH$	2.50E+08		0.0
2	$C_6H_5OH \rightleftharpoons CO + C_5H_6$	1.50E+11		254.0
3	$C_6H_5OH + C_5H_5 \rightleftharpoons C_5H_6 + C_6H_5O$	2.67E+08		106.0
4	$C_6H_5OH + H \rightleftharpoons C_6H_6 + OH$	2.21E+07		33.1
5	$C_6H_5OH + H \rightleftharpoons C_6H_5O + H_2$	1.15E+08		51.88
6	$C_6H_5OH + OH \rightleftharpoons C_6H_5O + H_2O$	9.94E+10		104.0
7	$C_6H_6 \rightleftharpoons C_6H_5 + H$	3.19E+15		438.0
8	$C_6H_6 + OH \rightleftharpoons C_6H_5 + H_2O$	3.82E-01	2.31	4.57
9	$C_6H_6 + H \rightleftharpoons C_6H_5 + H_2$	6.02E+07		50.38
10	$C_6H_5O \rightleftharpoons CO + C_5H_5$	4.58E+11		186.0
11	$C_6H_5 + O \rightleftharpoons CO + C_5H_5$	1.00E+08		0.0
12	$C_5H_6 \rightleftharpoons C_5H_5 + H$	1.88E+15		339.0
13	$C_5H_6 \rightleftharpoons C_2H_2 + C_3H_4$	3.80E+17		435.0
14	$C_5H_5 \rightleftharpoons C_2H_2 + C_3H_3$	2.49E+13		325.0
15	$C_5H_5 \rightleftharpoons C_5H_5(L)$	1.15E+07		185.0
16	$C_5H_5(L) \rightleftharpoons C_2H_2 + C_3H_3$	1.28E+08		18.67
17	$C_3H_4 + O \rightleftharpoons C_3H_3 + OH$	3.44E-02	2.16	20.20
18	$C_3H_3 + H \rightleftharpoons C_3H_4$	5.00E+07		0.0
19	$C_2H_2 \rightleftharpoons C_2H + H$	7.39E+15		526.0
20	$C_2H_2 + H \rightleftharpoons C_2H + H_2$	5.82E+07		95.87
21	$C_2H_2 + O \rightleftharpoons CO + CH_2$	2.45E+04	0.96	9.82
22	$C_2H + OH \rightleftharpoons CO + CH_2$	1.81E+07		0.0
23	$CH_2 \rightleftharpoons H_2 + C$	1.60E+08		268.0

Таблица 4

Модель пиролиза фенола из 31-й реакции между 31-м веществом [41]

№	Реакция	A	β	E_a
1	$C_6H_5OH \rightleftharpoons CO + C_5H_6$	1.50E+11		254.0
2	$C_6H_5OH + C_5H_5 \rightleftharpoons C_5H_6 + C_6H_5O$	2.67E+08		105.6
3	$C_6H_5O \rightleftharpoons CO + C_5H_5$	4.58E+11		186.0
4	$C_5H_6 \rightleftharpoons C_5H_5 + H$	1.88 E+15		339.0

Таблица 4 (продолжение)

№	Реакция	A	β	E_a
5	$C_5H_6 \rightleftharpoons C_2H_2 + C_3H_4$	3.80E+17		435.0
6	$C_4H_4 \rightleftharpoons 2C_2H_2$	1.22E+15		352.0
7	$C_4H_4 \rightleftharpoons C_4H_3 + H$	3.17E+14		369.0
8	$C_4H_3 \rightleftharpoons C_4H_2 + H$	1.12E+14		168.0
9	$C_4H_2 \rightleftharpoons C_4H + H$	2.20E+14		488.0
10	$C_3H_4 + H \rightleftharpoons C_2H_2 + CH_3$	5.94E+02	1.72	33.57
11	$C_3H_3 + H \rightleftharpoons C_3H_4$	5.0E+07		0
12	$C_2H_5 \rightleftharpoons C_2H_4 + H$	1.07E+13		158.0
13	$C_2H_5 + H \rightleftharpoons 2CH_3$	8.50E+08	-0.44	1.76
14	$C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$	1.81E+17		443.0
15	$C_2H_2 \rightleftharpoons C_2H + H$	7.39E+15		526.0
16	$C_2H_2 + H \rightleftharpoons C_2H + H_2$	5.82E+07		95.87
17	$CH_4 \rightleftharpoons H + CH_3$	1.04E+16		437.0
18	$C_6H_5OH + H \rightleftharpoons C_6H_6 + OH$	2.21E+07		33.10
19	$C_6H_5OH + OH \rightleftharpoons C_6H_5O + H_2O$	9.94E+16		104.0
20	$C_4H_4 + C_2H_2 \rightleftharpoons C_6H_6$	4.47E+05		126.0
21	$HCCO + H \rightleftharpoons CO + CH_2$	1.52 E+11	-1.01	2.82
22	$C_2H + H \rightleftharpoons C_2 + H_2$	3.61E+07		118.0
23	$CH_3OH \rightleftharpoons CH_2O + H_2$	2.03E+10	1.22	362.0
24	$CH_3OH \rightleftharpoons H_2O + CH_2$	3.18E+18	-1.02	384.0
25	$CH_4 + CH_2 \rightleftharpoons 2CH_3$	4.30E+06		41.99
26	$CH_3 + M \rightleftharpoons CH + H_2 + M$	6.84E+10	-0.405	357.0
27	$CH_2O + H \rightleftharpoons H_2 + HCO$	1.42E+05	0.77	14.85
28	$CH + CO \rightleftharpoons HCCO$	1.00E+09	-0.40	0.0
29	$HCO + H \rightleftharpoons CO + H_2$	1.04E+08		0.47
30	$HCO + OH \rightleftharpoons CO + H_2O$	1.19E+07	0.20	-1.12
31	$2C_2 \rightleftharpoons C + C_3$	3.20E+14		0.0

Метод решения системы уравнений химической кинетики приведён в [42]. Он заключается в том, чтобы для каждого уравнения реакции составить соответствующее линейное дифференциальное уравнение относительно концентраций:

$$\frac{dX_k}{dx} = \sum_{r=1}^{N_r} \left[(b_{kr} - a_{kr}) k_r^f \prod_{i=1}^{N_s} X_i^{a_{ir}} + (a_{kr} - b_{kr}) k_r^b \prod_{i=1}^{N_s} X_i^{b_{ir}} \right], \quad k = \overline{1, N_s},$$

где X_k – молярная объёмная концентрация k -го компонента; N_s – количество компонент; a , b – стехиометрические коэффициенты; k^f , k^b – константы прямых и обратных реакций, соответственно; N_r – количество реакций.

Константы прямых реакций рассчитываются по закону Аррениуса

$$k_i^f = A_i T^{\beta_i} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{R_u T}\right),$$

где β_i – константа зависимости от температуры; R_u – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Для нахождения констант обратных реакций используется соотношение

$$\frac{k_i^f}{k_i^b} = K_{C,i},$$

где $K_{C,i}$ – константа равновесия для i -й реакции:

$$K_{C,i} = \left(\frac{p_{atm}}{R_u T}\right)^{\sum_{k=1}^{N_s} (b_{ki} - a_{ki})} \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{R_u T}\right);$$

$p_{atm} = 1$ атмосфера в единицах измерения, соответствующих единицам измерения универсальной газовой постоянной; ΔG_i – изменение свободной энергии Гиббса в ходе i -й реакции,

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T \Delta S_i,$$

где ΔH_i – изменение энтальпии в ходе i -й реакции, рассчитываемое с помощью полиномов, приведённых в [43] или [44]; ΔS_i – изменение энтропии, рассчитывается аналогично.

Система уравнений химической кинетики решается обобщённым методом Ньютона со специально разработанным алгоритмом меняющегося шага по времени. Так как система жёсткая, решение с постоянным шагом требовало бы выбора очень мелкого шага, что привело бы к существенным временным затратам.

4. Результаты расчётов

Для третьей модели в [13] указаны равновесные значения концентраций участвующих в реакциях веществ при температуре 2000 К и давлении 1 атм. При этих условиях были проведены расчёты пиролиза фенола с помощью всех рассмотренных моделей. На рисунках 1 и 2 приведены результаты расчётов итоговой мольной концентрации всех веществ по всем рассмотренным моделям. На рис. 1 показаны вещества с большой долей в итоговой смеси, а на рис. 2 – оставшиеся в малом количестве. Стоит отметить, что все модели, включая самую простую модель Брезински, хорошо предсказывают большую долю угарного газа среди продуктов пиролиза фенола. В остальном различия присутствуют и довольно существенные.

Третья модель была исследована с точки зрения способов расчёта констант обратных реакций:

- без учёта констант обратных реакций, все приравнены к нулю;
- константы обратных реакций рассчитываются при помощи энергии Гиббса, теплофизические характеристики компонент — по кинетической теории без применения полиномов;
- константы обратных реакций рассчитываются при помощи энергии Гиббса, теплофизические характеристики — при помощи полиномов.

На рис. 3 показано сравнение результатов расчёта по третьей модели с описанными постановками задачи.

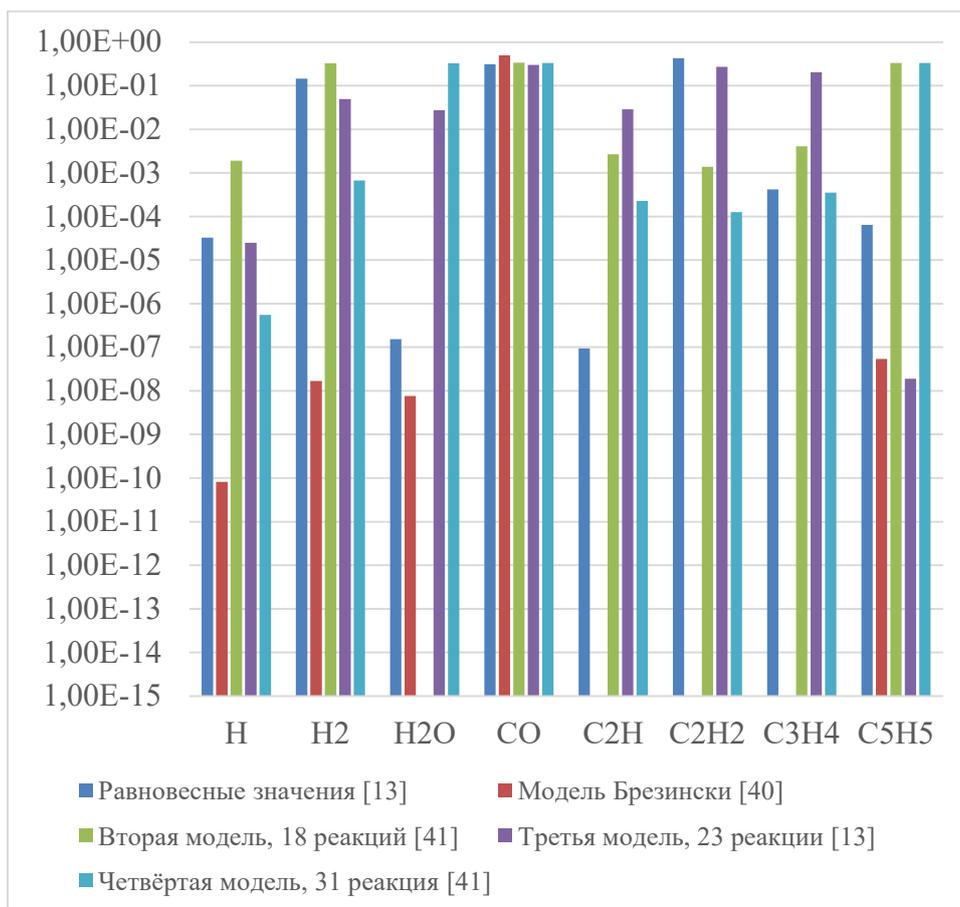


Рис. 1. Молярные концентрации веществ в конце расчёта

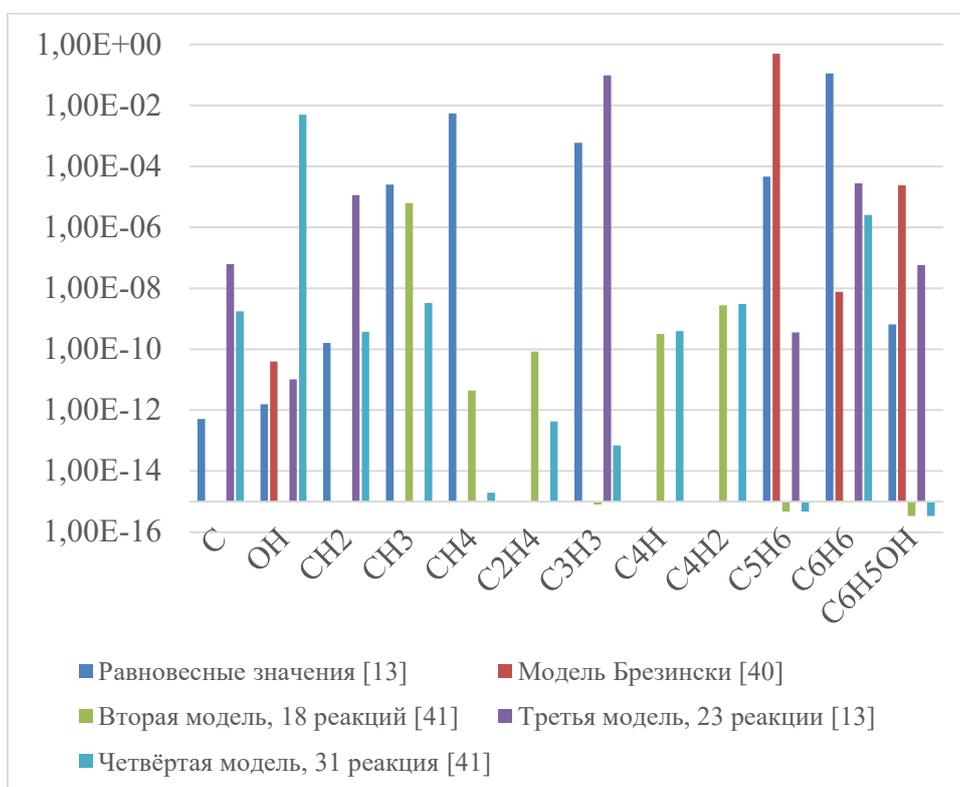


Рис. 2. Молярные концентрации веществ в конце расчёта

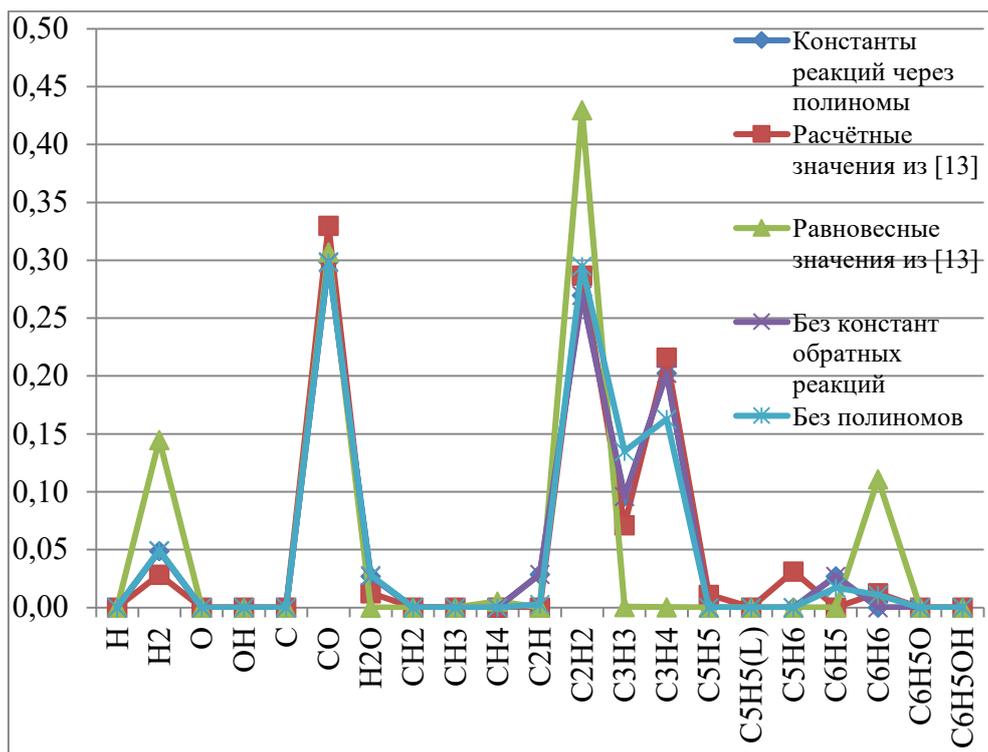


Рис. 3. Сравнение концентраций, полученных при расчёте с помощью третьей модели (см. табл. 3)

На рис. 4 показаны результаты расчёта из [41] (слева) и результаты расчёта по той же, третьей из рассмотренных, модели (справа). Можно видеть, что два варианта крайне близки.

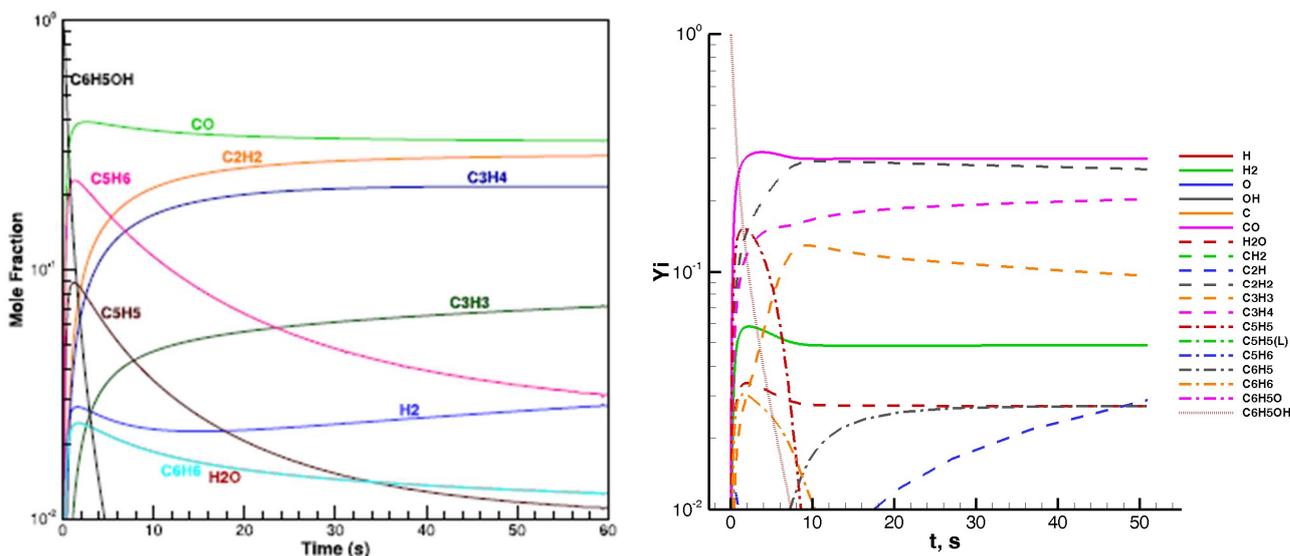


Рис. 4. Сравнение результатов расчёта с полученными в работе [41]

Была рассмотрена траектория полёта спускаемой капсулы аппарата Stardust, ряд характерных точек этой траектории и параметры в них приведены в табл. 5. В таблице использованы следующие обозначения: t – время; V_∞ – скорость набегающего потока; H – высота; ρ_∞ – плотность набегающего потока; p_∞ – давление набегающего потока; T_∞ – температура набегающего потока; p_0 – давление торможения за скачком уплотнения; H_0 – энтальпия торможения; T_0 – температура торможения.

Давление торможения за скачком уплотнения рассчитывалось по формуле

$$p_0 = p_\infty \left(\frac{\gamma - 1}{2} M_\infty^2 \right)^{\gamma/(\gamma-1)},$$

где M_∞ – число Маха набегающего потока; γ – показатель адиабаты. Температура торможения получена в результате интерполяции по таблицам Предводителява.

Таблица 5

Параметры вдоль траектории аппарата Stardust

t, c	$V_\infty, m/c$	H, m	$\rho_\infty, kg/m^3$	p_∞, Pa	T_∞, K	p_0, Pa	$H_0, Дж/кг$	T_0, K
34,0	12500	82500	1.24E-05	0.691	193.764	1782.81	7.83213e+007	10646.5
42,0	12400	72500	5.81E-05	3.55822	213.285	8220.37	7.70961e+007	11483.1
48,0	12000	65000	0.000163	10.9296	233.291	21599.1	7.22363e+007	11894.3
54,0	11200	59000	0.000351	25.1323	249.77	40518.4	6.29723e+007	11589.7
60,0	9700	55000	0.000568	42.5249	260.771	49186.7	4.73081e+007	9725.93
66,0	8100	50000	0.00103	79.7786	270.65	62207.9	3.30773e+007	7398.75
76,0	5200	47500	0.0014	108.858	270.651	34876.2	1.37923e+007	5621.91
80,0	4300	45000	0.00197	149.101	264.164	33578.1	9.51142e+006	4604.59

На рис. 5–8 показано изменение мольных концентраций с течением времени для точек траектории, соответствующих высотам 50 км и 82.5 км. Расчёт проводился с помощью второй и третьей из рассмотренных моделей. Можно видеть, что обе модели предсказывают большие доли H, CO, C₂H, C₃H₄. Отличия видны среди веществ с меньшими концентрациями. При сравнении результатов расчёта для двух различных высот видно, что на большей высоте, когда скоростной напор ниже, химические реакции происходят медленнее, и процесс разложения фенола начинается позже.

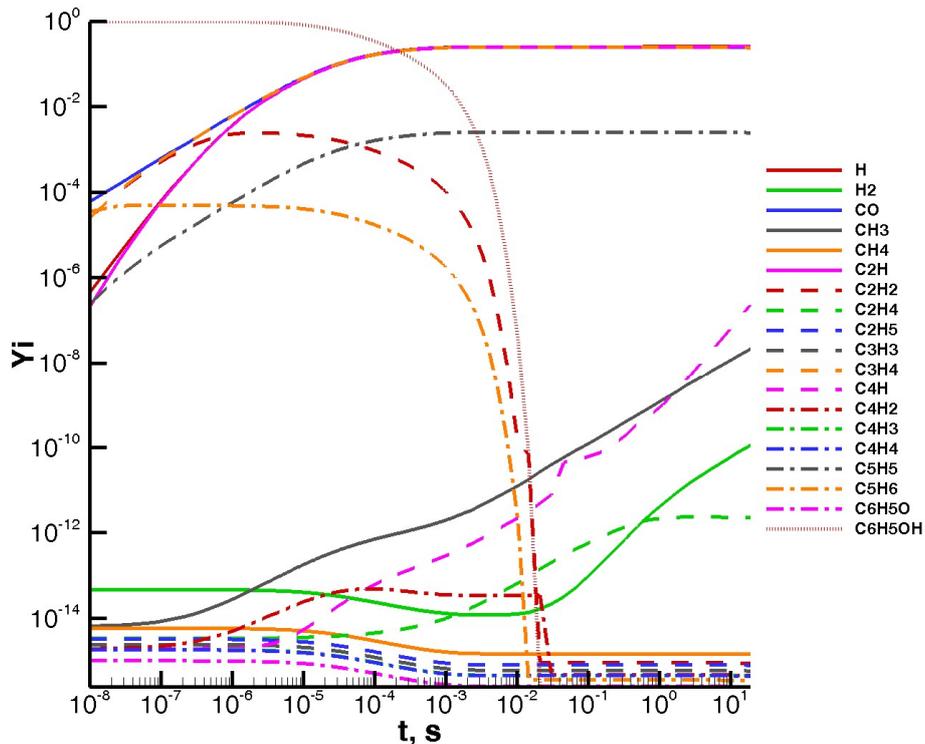


Рис. 5. Мольные концентрации веществ при пиролизе фенола в точке, соответствующей $H = 50$ км, расчёт с помощью второй модели

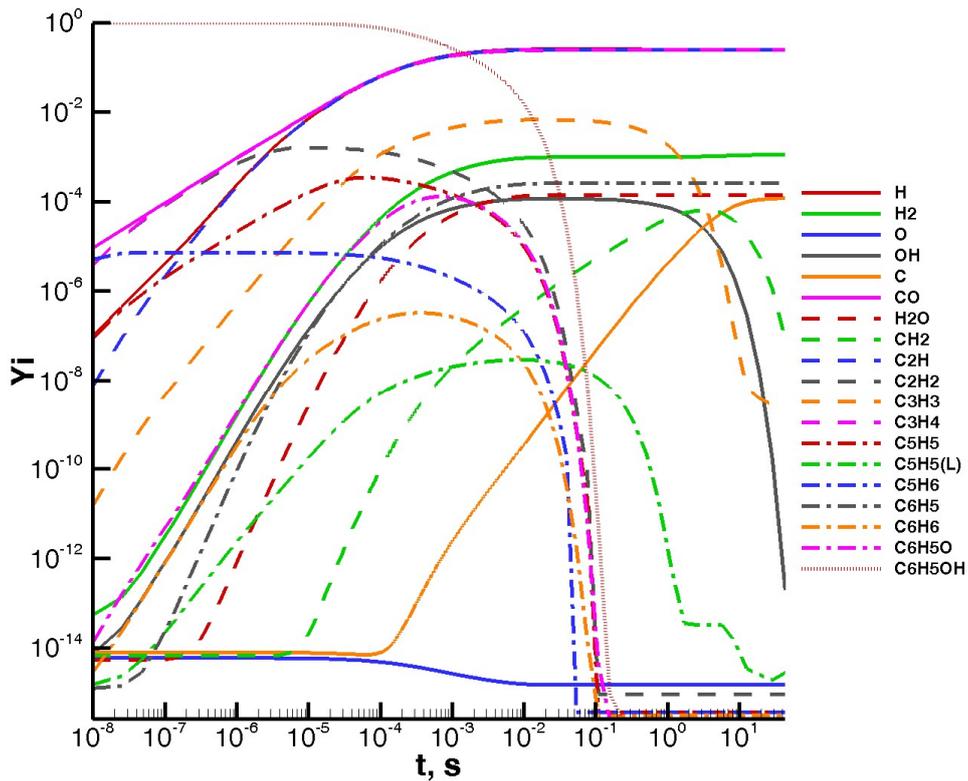


Рис. 6. Мольные концентрации веществ при пиролизе фенола в точке, соответствующей $H = 50$ км, расчёт с помощью третьей модели

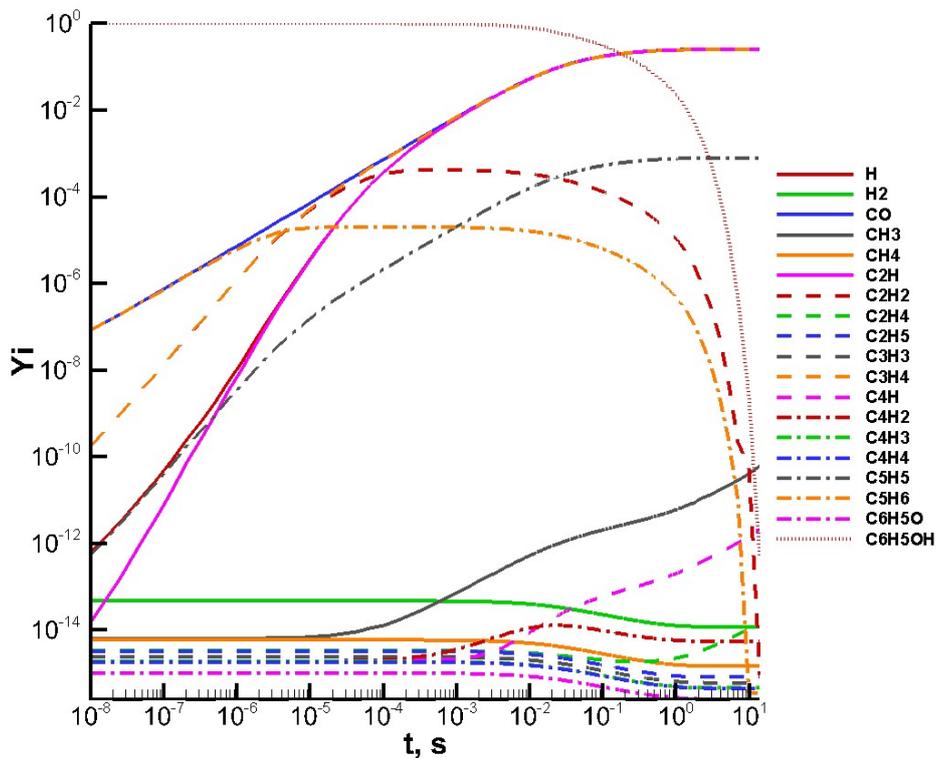


Рис. 7. Мольные концентрации веществ при пиролизе фенола в точке, соответствующей $H = 82.5$ км, расчёт с помощью второй модели

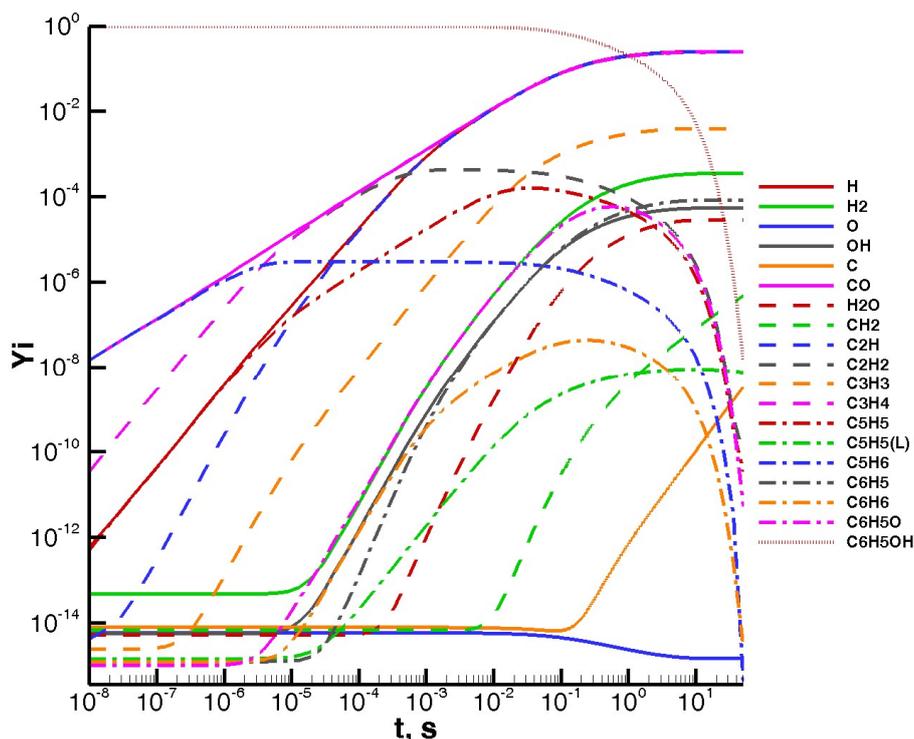


Рис. 8. Мольные концентрации веществ при пиролизе фенола в точке, соответствующей $H = 82.5$ км, расчёт с помощью третьей модели

5. Заключение

Проведены расчёты пиролиза фенола при помощи различных кинетических моделей в различных постановках. Можно сделать вывод, что для рассмотренных условий обратные реакции вносят относительно несущественный вклад, и для ускорения получения первоначальных оценок разложения можно пользоваться постановкой без их учёта. Модель Брезински даёт довольно грубую оценку и рассматривает слишком малое количество веществ.

Литература

1. Chen Y.-K., Milos F. S. Finite-Rate Ablation Boundary Conditions for Carbon-Phenolic Heat-Shield. NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA 94035-1000.
2. Park C., "Calculation of Stagnation-Point Heating Rates Associated with Stardust Vehicle", Proposed NASA Technical Memorandum, 2002.
3. Zhluktov S. V., Abe T. Viscous Shock-Layer Simulation of Airflow past Ablating Blunt Body with Carbon Surface // Journal of Thermophysics and Heat Transfer. 1999. Vol. 13 No. 1. Pp. 50–59.
4. Wilcockson W. H. Stardust Sample Return Capsule Design Experience // J. of Spacecraft and Rockets. 1999. Vol. 36. No. 3. <https://doi.org/10.2514/2.3468>
5. Olynick D. R., Chen Y.-K., Tauber M. E. Aerothermodynamics of the Stardust Sample Return Capsule // J. of Spacecraft and Rockets. 1999. Vol. 36. No. 3. Pp. 442–462.
6. Milos F. S., Chen Y.-K. Two-Dimensional Ablation, Thermal Response and Sizing Program for Pyrolyzing Ablators. 46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit 7–10 January 2008, Reno, Nevada.
7. Lachaud J., Scoggins J. B., Magin T. E. et al. A Generic Local Thermal Equilibrium Model for Porous Reactive Materials Submitted to High Temperatures // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2017. Vol. 108. Pp. 1406–1417. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.11.067>
8. Lachaud J., Cozmuta I., Mansour N. N. Multiscale Approach to Ablation Modeling of Phenolic Impregnated Carbon Ablators // J. of Spacecraft and Rockets. 2010. Vol. 47. No. 6. DOI: 10.2514/1.42681

9. Milos F. S., Chen Y.-K. Ablation Predictions for Carbonaceous Materials Using Two Databases for Species Thermodynamics // *J. of Spacecraft and Rockets*. 2013. Vol. 50, No. 2. DOI: 10.2514/1.42681
10. Milos F. S., Chen Y.-K. Comprehensive Model for Multicomponent Ablation Thermochemistry. AIAA Paper 97-0141. DOI: 10.2514/6.1997-141
11. Mansour N. N., Lachaud J., Magin T. E. et al. High-Fidelity Charring Ablator Thermal Response Model. AIAA Paper 2011-3124. DOI: 10.2514/6.2011-3124
12. Chen Y.-K., Milos F. S. Effects of Non-Equilibrium Chemistry and Darcy–Forchheimer Flow of Pyrolysis Gas for a Charring Ablator // *Journal of Spacecraft and Rockets*. 2013. Vol. 50. No. 2. DOI: 10.2514/1.A32289
13. Scoggins J. B. The Development of a Thermochemical Nonequilibrium Ablation and Pyrolysis Model for Carbon-Phenolic Thermal Protection Systems. Raleigh, North Carolina, 2011. 77 p.
14. Omidy A. D., Panerai F., Lachaud J. R. et al. Effects of Water Phase Change on the Material Response of Low-Density Carbon-Phenolic Ablators // *J. Thermophysics and Heat Transfer*. 2016. Vol. 30. No. 2. <https://doi.org/10.2514/1.T4814>
15. Bertin J. J., Conine W. D. Surface Recession of Phenolic Nylon in Low-Density Arc-Heated Air // *AIAA Journal*. 1969. Vol. 7. No. 11. DOI: 10.2514/3.5582
16. Scala S. M., Gilbert L. M. Sublimation of Graphite at Hypersonic Speeds // *AIAA Journal*. 1965. Vol. 3. No. 9, pp. 1635–1644. DOI:10.2514/6.1964-1320
17. Joatton R. C. Formulation of the Surface Ablation of a Silica-Nylon-Phenol Material // *J. of Spacecraft and Rockets, Engineering Notes*. 1971. DOI: 10.2514/3.59688
18. Alanyalioglu Ç. O., Ozyoruk Y. Fully Transient Conjugate Analysis of Silica-Phenolic Charring Ablation Coupled with Interior Ballistic. AIAA Paper 2019-3958. DOI: 10.2514/6.2019-3958
19. Milos F. S., Gasch M. J., Prabhu D. K. Conformal Phenolic Impregnated Carbon Ablator (C-PICA) Arcjet Testing Ablation and Thermal Response. AIAA Paper 2015-1448. DOI: 10.2514/6.2015-1448
20. Milos F. S., Chen Y.-K. Ablation and Thermal Response Property Model Validation for Phenolic Impregnated Carbon Ablator // *J. of Spacecraft and Rockets*. 2010. Vol. 47. No. 5. DOI: 10.2514/1.42949
21. Torres-Herrador F., Coheur J. Competitive Kinetic Model for the Pyrolysis of the Phenolic Impregnated Carbon Ablator. Preprint, Aerospace Science and Technology. February 12, 2020.
22. Torres-Herrador F., Meurisse J. B. E., Panerai F., et al. A High Heating Rate Pyrolysis Model for the Phenolic Impregnated Carbon Ablator (PICA) Based on Mass Spectroscopy Experiments // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019. Vol. 141. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.05.014>
23. April G. C., Pike R. W., der Valle E. G. Modeling Reacting Gas Flow in the Char Layer of an Ablator // *AIAA Journal*. 1971. Vol. 9. No. 6. DOI: 10.2514/3.6330
24. Chen Y.-K., Milos F. S. Ablation and Thermal Response Program for Spacecraft Heatshield Analysis // *J. of Spacecraft and Rockets*. 1999. Vol. 36. No. 3. DOI: 10.2514/2.3469
25. Bertin J., Nipper M. Effect of Gas Composition on the Ablation Performance of Phenolic Nylon // *J. Spacecraft and Rockets, Engineering Notes*. 1970. Vol. 7. No. 10. DOI: 10.2514/3.30146
26. Baer A. D., Hedges J. H., Seader J.D. et al. Polymer Pyrolysis over a Wide Range of Heating Rates // *AIAA Journal*. 1977. Vol. 15, No 10. DOI: 10.2514/3.7435
27. Stokes E. H. Kinetics of Pyrolysis Mass Loss from Cured Phenolic Resin // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1995. Vol. 9. No. 2. Pp. 352–358. DOI: 10.2514/3.667
28. Panerai F., Martin A., Mansour N. N. et al. Flow-Tube Oxidation Experiments on the Carbon Preform of a Phenolic-Impregnated Carbon Ablator // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. 2014. Vol. 28. No. 2. Pp. 181–190. DOI: 10.2514/1.T4265
29. Milos F. S., Chen Y.-K., Gökçen T. Nonequilibrium Ablation of Phenolic Impregnated Carbon Ablator // *J. of Spacecraft and Rockets*. 2012. Vol. 49. No. 5. Pp. 894–904. DOI: 10.2514/1.A32298
30. Chidley J. D., Seader J. D. Effect of Additives on Ablation of Phenolic-Silica Composites // *J. of Spacecraft and Rockets*. 1973. Vol. 10. No. 1. Pp. 7–14. DOI: 10.2514/3.27732

31. Trick K. A., Saliba T. E. Mechanisms of the Pyrolysis of Phenolic Resin in a Carbon/Phenolic Composite // *Carbon*. 1995. Vol. 33. No. 11. Pp. 1509–1515.
32. Agrawal P., Prabhu D., Milos F. S. et al. Investigation of Performance Envelope for Phenolic Impregnated Carbon Ablator (PICA). AIAA Paper 2016-1515. DOI: 10.2514/6.2016-1515
33. Bennett A., Payne D. R., Court R. W. Pyrolytic and Elemental Analysis of Decomposition Products from a Phenolic Resin // *Journal Macromolecular Symposia*. 2014. Vol. 339. Pp. 38–47. DOI: 10.1002/masy.201300136
34. Bessire B., Lahantar S. A., Minton T.K. Pyrolysis of Phenolic Impregnated Carbon Ablator (PICA) // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. Vol. 7, issue 3. DOI: 10.1021/am507816f
35. Bessire B., Minton T. K. Decomposition of Phenolic Impregnated Carbon Ablator (PICA) as a Function of Temperature and Heating Rate // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. Vol. 9, issue 25. DOI: 10.1021/acsami.7b03919
36. Sykes G. F. Decomposition Characteristic of a Char-Forming Phenolic Polymer Use for Ablative Composites. NASA TN D-3810, February, 1967.
37. Wong H. W.; Peck J., Bonomi R. E. et al. Quantitative Determination of Species Production from Phenol-Formaldehyde Resin Pyrolysis // *Polym. Deg. Stab*. 2015. Vol. 122. Pp. 122–131. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.020
38. Wong H. W.; Peck J.; Assif J. et al. Detailed Analysis of Species Production from the Pyrolysis of the Phenolic Impregnated Carbon Ablator. *J. Anal. Appl. Polym. Sci.* 2016, Vol 122, pp. 258–267. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.09.016
39. Pecullan M. S. Pyrolysis and Oxidation Kinetics of Anisole and Phenol. PhD thesis, Princeton University, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, 1997.
40. Brezinsky K., Pecullan M., Glassman I. Pyrolysis and Oxidation of Phenol // *J. Phys. Chem. A*. 1998. Vol. 102. Pp. 8614–8619.
41. Scoggins J. B., Mansour N. N., Hassan H. A. Development of a Reduced Kinetic Mechanism for PICA Pyrolysis Products. AIAA Paper 2011-3126. DOI: 10.2514/6.2011-3126.
42. Селезнев Р. К. Исследование обобщенного метода Ньютона для решения системы дифференциальных уравнений химической кинетики на примере горения углеводородов в кислороде // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2013. Т. 14, вып. 4. <http://chemphys.edu.ru/issues/2013-14-4/articles/430/>
43. McBride B. J., Gordon S., Reno M. A. Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species. Technical Memorandum TM-4513, NASA, 1993.
44. Pike R. Thermodynamic properties in polynomial form for carbon, hydrogen, nitrogen, and oxygen systems from 300 to 15000 K. NASA Langley Research Center, November 15, 1970.

References

1. Chen Y.-K., Milos F. S., *Finite-Rate Ablation Boundary Conditions for Carbon-Phenolic Heat-Shield*, NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA 94035-1000.
2. Park C., *Calculation of Stagnation-Point Heating Rates Associated with Stardust Vehicle*, Proposed NASA Technical Memorandum, 2002.
3. Zhluktov S. V., Abe T., Viscous Shock-Layer Simulation of Airflow past Ablating Blunt Body with Carbon Surface, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1999, vol. 13, no. 1, pp. 50–59. <https://doi.org/10.2514/2.6400>
4. Wilcockson W. H., Stardust Sample Return Capsule Design Experience, *J. of Spacecraft and Rockets*, 1999, vol. 36, no. 3. <https://doi.org/10.2514/2.3468>
5. Olynick D. R., Chen Y.-K., Tauber M. E., Aerothermodynamics of the Stardust Sample Return Capsule, *J. of Spacecraft and Rockets*, 1999, vol. 36, no. 3, pp. 442–462.

6. Milos F. S., Chen Y.-K., Two-Dimensional Ablation, Thermal Response and Sizing Program for Pyrolyzing Ablators. AIAA Paper 2008-1223. <https://doi.org/10.2514/6.2008-1223>
7. Lachaud J., Scoggins J. B., Magin T. E., et al., A Generic Local Thermal Equilibrium Model for Porous Reactive Materials Submitted to High Temperatures, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, vol. 108, pp. 1406–1417. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.11.067>
8. Lachaud J., Cozmuta I., Mansour N. N., Multiscale Approach to Ablation Modeling of Phenolic Impregnated Carbon Ablators, *J. of Spacecraft and Rockets*, 2010, vol. 47, no. 6. DOI: 10.2514/1.42681
9. Milos F. S., Chen Y.-K. Ablation Predictions for Carbonaceous Materials Using Two Databases for Species Thermodynamics, *J. of Spacecraft and Rockets*, 2013, vol. 50, no. 2. DOI: 10.2514/1.42681
10. Milos F. S., Chen Y.-K., Comprehensive Model for Multicomponent Ablation Thermochemistry, AIAA Paper 97-0141. DOI: 10.2514/6.1997-141
11. Mansour N. N., Lachaud J., Magin T. E., et al., High-Fidelity Charring Ablator Thermal Response Model, AIAA Paper 2011-3124. DOI: 10.2514/6.2011-3124
12. Chen Y.-K., Milos F. S., Effects of Non-Equilibrium Chemistry and Darcy–Forchheimer Flow of Pyrolysis Gas for a Charring Ablator, *J. of Spacecraft and Rockets*, 2013, vol. 50, no. 2. DOI: 10.2514/1.A32289
13. Scoggins J. B., *The Development of a Thermochemical Nonequilibrium Ablation and Pyrolysis Model for Carbon-Phenolic Thermal Protection Systems*, Raleigh, North Carolina, 2011, 77 p.
14. Omidy A. D., Panerai F., Lachaud J. R., et al., Effects of Water Phase Change on the Material Response of Low-Density Carbon-Phenolic Ablators, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2016. Vol. 30. No. 2. <https://doi.org/10.2514/1.T4814>
15. Bertin J. J., Conine W. D., Surface Recession of Phenolic Nylon in Low-Density Arc-Heated Air, *AIAA Journal*, 1969, vol. 7, no. 11. DOI: 10.2514/3.5582
16. Scala S. M., Gilbert L. M., Sublimation of Graphite at Hypersonic Speeds, *AIAA Journal*, 1965, vol. 3, no. 9, pp. 1635–1644. DOI:10.2514/6.1964-1320
17. Joatton R. C., Formulation of the Surface Ablation of a Silica-Nylon-Phenol Material, *J. of Spacecraft and Rockets, Engineering Notes*, 1971, vol. 8, no. 5. DOI: 10.2514/3.59688
18. Alanyalioglu Ç. O., Ozyoruk Y., Fully Transient Conjugate Analysis of Silica-Phenolic Charring Ablation Coupled with Interior Ballistic, AIAA Paper 2019-3958. DOI: 10.2514/6.2019-3958
19. Milos F. S., Gasch M. J., Prabhu D. K., Conformal Phenolic Impregnated Carbon Ablator (C-PICA) Arcjet Testing Ablation and Thermal Response, AIAA Paper 2015-1448. DOI: 10.2514/6.2015-1448
20. Milos F. S., Chen Y.-K., Ablation and Thermal Response Property Model Validation for Phenolic Impregnated Carbon Ablator, *J. of Spacecraft and Rockets*, 2010, vol. 47, no. 5. DOI: 10.2514/1.42949
21. Torres-Herrador F., Coheur J., *Competitive Kinetic Model for the Pyrolysis of the Phenolic Impregnated Carbon Ablator*, Preprint, Aerospace Science and Technology February 12, 2020.
22. Torres-Herrador F., Meurisse J. B. E., Panerai F., et al., A High Heating Rate Pyrolysis Model for the Phenolic Impregnated Carbon Ablator (PICA) Based on Mass Spectroscopy Experiments, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, vol. 141. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.05.014>
23. April G. C., Pike R. W., der Valle E. G., Modeling Reacting Gas Flow in the Char Layer of an Ablator, *AIAA Journal*, 1971, vol. 9, no. 6. DOI: 10.2514/3.6330
24. Chen Y.-K., Milos F. S., Ablation and Thermal Response Program for Spacecraft Heatshield Analysis, *J. of Spacecraft and Rockets*, 1999, vol. 36, no. 3. DOI: 10.2514/2.3469
25. Bertin J., Nipper M., Effect of Gas Composition on the Ablation Performance of Phenolic Nylon, *J. of Spacecraft and Rockets, Engineering Notes*, 1970, vol. 7, no. 10. DOI: 10.2514/3.30146
26. Baer A. D., Hedges J. H., Seader J. D., et al., Polymer Pyrolysis over a Wide Range of Heating Rates, *AIAA Journal*, 1977, vol. 15, no 10. DOI: 10.2514/3.7435
27. Stokes E. H., Kinetics of Pyrolysis Mass Loss from Cured Phenolic Resin, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 1995, vol. 9, no. 2, pp. 352–358. DOI: 10.2514/3.667

28. Panerai F., Martin A., Mansour N. N., et al., Flow-Tube Oxidation Experiments on the Carbon Preform of a Phenolic-Impregnated Carbon Ablator, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2014, vol. 28, no. 2, pp. 181–190. DOI: 10.2514/1.T4265
29. Milos F. S., Chen Y.-K., Gökçen T., Nonequilibrium Ablation of Phenolic Impregnated Carbon Ablator, *J. of Spacecraft and Rockets*, 2012, vol. 49, no. 5, pp. 894–904. DOI: 10.2514/1.A32298
30. Chidley J. D., Seader J. D., Effect of Additives on Ablation of Phenolic-Silica Composites, *J. of Spacecraft and Rockets*, 1973, vol. 10, no. 1, pp. 7–14. DOI: 10.2514/3.27732
31. Trick K. A., Saliba T. E., Mechanisms of the Pyrolysis of Phenolic Resin in a Carbon/Phenolic Composite, *Carbon*, 1995, vol. 33, no. 11, pp. 1509–1515.
32. Agrawal P., Prabhu D., Milos F. S., et al., Investigation of Performance Envelope for Phenolic Impregnated Carbon Ablator (PICA), AIAA Paper 2016-1515. DOI: 10.2514/6.2016-1515
33. Bennett A., Payne D. R., Court R. W., Pyrolytic and Elemental Analysis of Decomposition Products from a Phenolic Resin, *Journal Macromolecular Symposia*, 2014, vol. 339, pp. 38–47. DOI: 10.1002/masy.201300136
34. Bessire B., Lahantar S. A., Minton T. K., Pyrolysis of Phenolic Impregnated Carbon Ablator (PICA), *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, vol. 7, issue 3. DOI: 10.1021/am507816f
35. Bessire B., Minton T. K., Decomposition of Phenolic Impregnated Carbon Ablator (PICA) as a Function of Temperature and Heating Rate, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, vol. 9, issue 25 DOI: 10.1021/acsami.7b03919
36. Sykes G. F., *Decomposition Characteristic of a Char-Forming Phenolic Polymer Use for Ablative Composites*, NASA TN D-3810, February, 1967.
37. Wong H. W.; Peck J., Bonomi R. E., et al., Quantitative Determination of Species Production from Phenol-Formaldehyde Resin Pyrolysis, *Polym. Deg. Stab.*, 2015, vol. 122, pp. 122–131. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.020
38. Wong H. W., Peck J., Assif J., et al., Detailed Analysis of Species Production from the Pyrolysis of the Phenolic Impregnated Carbon Ablator., *J. Anal. Appl. Polym. Sci.*, 2016, vol. 122, pp. 258–267. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.09.016
39. Pecullan M. S., *Pyrolysis and Oxidation Kinetics of Anisole and Phenol*, PhD thesis, Princeton University, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, 1997.
40. Brezinsky K., Pecullan M., Glassman I., Pyrolysis and Oxidation of Phenol, *J. Phys. Chem. A*, 1998, vol. 102, issue 47, pp. 8614–8619. <https://doi.org/10.1021/jp982177+>
41. Scoggins J. B., Mansour N. N., Hassan H. A., Development of a Reduced Kinetic Mechanism for PICA Pyrolysis Products, AIAA Paper 2011-3126. DOI: 10.2514/6.2011-3126.
42. Seleznev R. K., Investigation of the generalized Newton method for solving differential equations of chemical kinetics on the example of hydrocarbons combustion in oxygen, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2013, vol. 14, no. 4 [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2013-14-4/articles/430/>
43. McBride B. J., Gordon S., Reno M. A., *Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species*, Technical Memorandum TM-4513, NASA, 1993.
44. Pike R., *Thermodynamic properties in polynomial form for carbon, hydrogen, nitrogen, and oxygen systems from 300 to 15000 K*, NASA Langley Research Center, November 15, 1970.

Статья поступила в редакцию 7 ноября 2024 г.