

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ СПИНОВЫХ РЕЖИМОВ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ

Т. П. Ивлева, А. Г. Мержанов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
tanja@ism.ac.ru

Построена трехмерная математическая модель безгазового горения сплошного кругового цилиндрического образца. Численными методами проведено исследование полученных установившихся спиновых режимов. Иллюстрируются и обсуждаются структура и механизм спинового горения. Показано, как усложняется пространственно-временная картина распространения спиновой волны по мере увеличения радиуса цилиндра. Спиновое распространение фронта может происходить в режиме, при котором структура фронта не меняется (при малых радиусах образца), или в нестационарном режиме, при котором структура фронта претерпевает за период многочисленные видоизменения. Во втором случае на поверхности цилиндра наблюдается «мерцание» очагов, которое может быть синхронным и поочередным. Обнаружена неединственность режимов горения. Показано, что средняя скорость распространения фронта горения в спиновом режиме порядка скорости стационарного распространения фронта в адиабатических условиях.

Впервые спиновые режимы горения были зафиксированы при сжигании цилиндрических образцов, прессованных из порошка гафния, в смеси азота и аргона [1]. Исследуя влияние на процесс горения различных факторов, авторы обнаружили, что при некоторых условиях фронт, распространяющийся по образцу от верхнего торца к нижнему, перестает быть плоским. На поверхности образца возникает один или несколько ярко светящихся очагов, движущихся по спирали. Это красивое и загадочное явление вызвало большой интерес у исследователей. Тридцатилетняя история изучения спиновых волн горения отражена в обзоре [2]. Однако вопрос о структуре фронта, о механизме формирования и распространения очагов не был решен, так как экспериментальные методы не позволяли проникнуть внутрь образца и наблюдать трехмерные нестационарные поля температур и глубин превращения, что необходимо для понимания механизма явления. Приближенные аналитические методы исследования позволили рассмотреть только некоторые частные случаи и не прояснили ситуацию. Попытки решить проблему численными методами сталкивались со значительными вычислительными трудностями. В данной работе исследуются трехмерные спиновые волны методами математического моделирования на примере безгазового горения.

Рассмотрим горение цилиндрического образца, спрессованного из смеси твердых реагентов (рис. 1). Зажигание проводится на верхнем торце образца. Воспользуемся упрощенной моделью процесса, учитывающей только теплопередачу в образце, макрокинетику взаимодействия реагентов и теплоотвод в окружающую цилиндр среду. Исходные реагенты, как

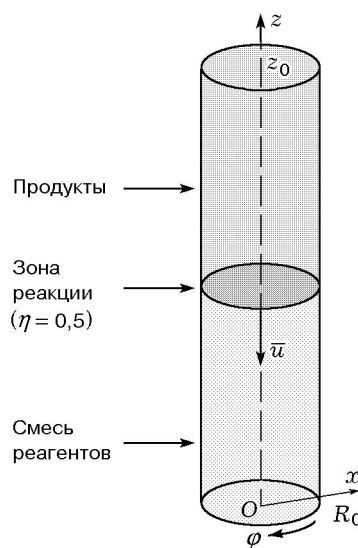


Рис. 1. Схема цилиндра:

x , φ , z — безразмерные цилиндрические координаты

и продукты реакции, будем считать твердофазными и обладающими тепловой гомогенностью. Зависимостью теплофизических и кинетических констант от температуры пренебрегаем.

В безразмерном виде математическая модель включает уравнение теплопроводности

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{1}{x^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \frac{1}{\text{Td}} \frac{\partial \eta}{\partial \tau}$$

и уравнение кинетики

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \begin{cases} \text{Td}(1 - \eta) \exp \frac{\theta}{1 + \text{Ar} \theta} & \text{при } \eta < 1, \\ 0 & \text{при } \eta \geq 1. \end{cases}$$

Система уравнений дополнена следующими начальными и граничными условиями:

$$\tau = 0, \quad 0 \leq x \leq R_0, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi,$$

$$0 \leq z \leq z_0: \quad \theta = \theta_0, \quad \eta = 0;$$

$$\tau > 0, \quad x = R_0, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi,$$

$$0 \leq z \leq z_0: \quad \frac{\partial \theta}{\partial x} = -\alpha_T(\theta - \theta_0);$$

$$\tau > 0, \quad 0 \leq x \leq R_0, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi,$$

$$z = 0: \quad \frac{\partial \theta}{\partial z} = 0;$$

$$\tau > 0, \quad 0 \leq x \leq R_0, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi,$$

$$z = z_0: \quad \begin{cases} \theta = 0 & \text{при } \tau \leq \tau_{ign}, \\ \frac{\partial \theta}{\partial z} = 0 & \text{при } \tau > \tau_{ign}. \end{cases}$$

Здесь

$$\theta = \frac{(T - T_*)E}{RT_*^2}, \quad t_* = \frac{cRT_*^2}{k_0EQ} \exp \frac{E}{RT_*},$$

$$\tau = \frac{t}{t_*}, \quad \tau_{ign} = \frac{t_{ign}}{t_*},$$

$$h_*^2 = \frac{\lambda t_*}{c\rho_0}, \quad x = \frac{r}{h_*}, \quad z = \frac{h}{h_*},$$

$$R_0 = \frac{r_0}{h_*}, \quad z_0 = \frac{h_0}{h_*},$$

$$\text{Ar} = \frac{RT_*}{E}, \quad \text{Td} = \frac{cRT_*^2}{EQ},$$

$$\theta_0 = -\frac{1}{\text{Td}}, \quad \alpha_T = \frac{\alpha_t h_*}{\lambda},$$

где T — температура; $T_* = T_0 + Q/c$ — характеристическая температура, за которую принята адиабатическая температура горения; T_0 — температура окружающей среды и начальная температура образца; c — удельная теплоемкость; Q — тепловой эффект реакции; η — глубина превращения; ρ_0 — масса конденсированной фазы в единице объема; t — время; r, φ, h — пространственные координаты: радиус, угол и координата вдоль оси цилиндра соответственно; λ — теплопроводность; k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; R — универсальная постоянная; α_T — коэффициент теплоотдачи от поверхности образца в окружающую среду; r_0, h_0 — радиус и высота цилиндра; t_{ign} — время действия зажигающего импульса; Td — критерий Годеса; Ar — критерий Аррениуса (по аналогии с [3]).

Приведенная математическая модель процесса исследовалась численно с привлечением метода конечных разностей. Используемая расчетная пространственная сетка была неравномерной, с нефиксированным числом узлов и адаптировалась к решению: обеспечивалось сгущение узлов сетки в области фронта и по мере сгорания образца происходило «наращивание образца» со стороны реагентов и «отсечение» отдаленной от фронта части продуктов. Кроме того, сетка обеспечивала возможность сквозной прогонки по диаметру. Такие свойства расчетной сетки позволили уменьшить время выхода на установившийся режим и ускорить проведение расчетов.

В качестве определяющих параметров использовались α_{st} и R_0 . Параметр $\alpha_{st} = 9,1\text{Td} - 2,5\text{Ar} < 1$, определенный в работе [4], характеризует степень удаления в область, в которой плоский стационарный фронт неустойчив (это приблизительно соответствует увеличению часто используемого в аналитических методах числа Зельдовича). Граница, разделяющая устойчивые и неустойчивые одномерные режимы, определяется условием $\alpha_{st} = 1$. Параметр R_0 показывает, во сколько раз радиус цилиндра больше характеристической величины зоны реакции. В данной работе рассматривается горение в адиабатических условиях.

Ниже описываются характерные черты обнаруженных типов спиновых волн. Поскольку мы рассматриваем процессы, при которых горение протекает в узкой зоне, то за фронт горения можно условно принять множество точек, в которых глубина превращения вещества равна 0,5. Приводимые в работе результаты относятся только к установившимся режимам. Вопрос о том, какое количество полученных при счете периодов может гарантировать, что режим не изменится, остается открытым. Мы считали, что режим можно считать установившимся, если его поведение сохранялось в течение 15–20 периодов.

В процессе проведения расчетов было обнаружено два типа установившихся волн горения: стационарные режимы с неизменной структурой фронта и периодические режимы, при которых структура фронта в течение периода претерпевает значительные изменения. Классический спиновый режим относится к первому типу — очаг движется по спиральной траектории с постоянной температурой и скоростью. Движение поверхности фронта и механизм его распространения описаны в [5].

Существует и двухочаговый стационарный спиновый режим. На рис. 2, *a* показано изменение по ходу синтеза несгоревшей части образца, ограниченной сверху фронтом горения. Хорошо видно, что фронт искривлен, но его поверхность, не меняя своей структуры, поворачивается вокруг оси цилиндра по часовой стрелке и перемещается вниз. Рассмотрим сечение, связанное с фронтом, т. е. сечение, перпендикулярное оси цилиндра и проходящее через точку с максимальной температурой. На рис. 2, *б* представлено распределение температуры и глубины превращения в этом сечении в некоторый момент времени (по ходу синтеза это распределение поворачивается вокруг оси цилиндра). Стационарный двухочаговый спиновый режим реализуется на образцах небольшого диаметра при незначительном удалении в область неустойчивости плоского фронта. Тем не менее на рис. 2, *б* хорошо видны два пика температуры (очага), расположенные на противоположных концах одного диаметра. Распределения температуры и глубины превращения в очагах симметричны относительно оси цилиндра. Перед очагами, которые движутся по часовой стрелке, вещество хорошо прогрето, но практически не прореагировало. Поэтому очаги движутся в направлении свежих реа-

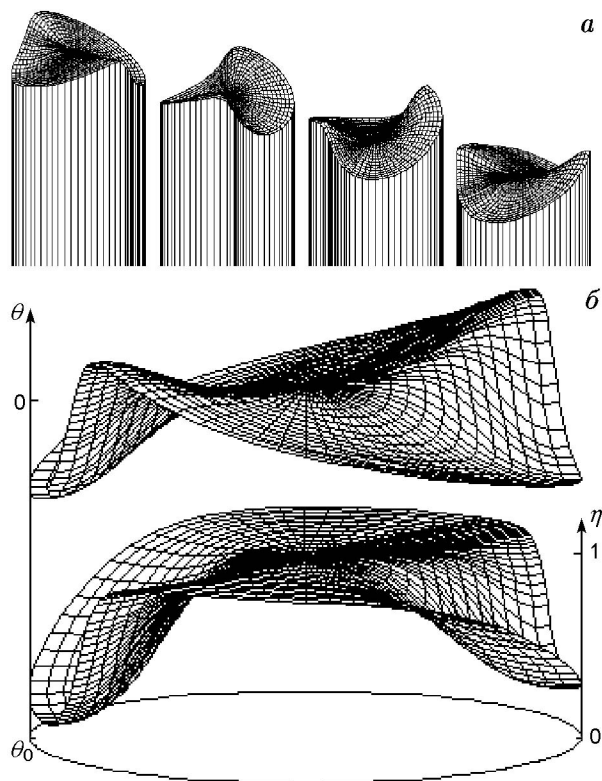


Рис. 2. Двухочаговый стационарный режим:

$Ag=0,1117$, $Td=0,13$, $\alpha_{st} \approx 0,9$, $R_0 \approx 32$; *a* — положения поверхности фронта через четверть оборота вокруг оси цилиндра; *б* — распределение температуры и глубины превращения в сечении, перпендикулярном оси цилиндра и проходящем через точку с максимальной температурой

гентов. Центральная зона прогревается как за счет тепла от слоя продуктов, лежащего выше, так и за счет суммарного потока тепла от очагов. При стационарном двухочаговом режиме характеристики очагов не меняются, поэтому и суммарное количество тепла, поступающего в центральную зону, неизменно. Вследствие этого вдоль оси цилиндра фронт движется с постоянной скоростью. В случае стационарного горения можно сопоставить составляющие скорости очага, т. е. скорость по окружности (v) и скорость по образующей (u). В приведенном на рис. 2 случае $v/u \approx 5$.

При увеличении R_0 структура фронта не только усложняется, но и начинает периодически меняться. На рис. 3 представлен простейший нестационарный спиновый режим, при котором на поверхности образца виден только один очаг. Однако по ходу процесса поведение этого очага нестационарно: яркость очага, его размеры и скорость периодически изменяются.

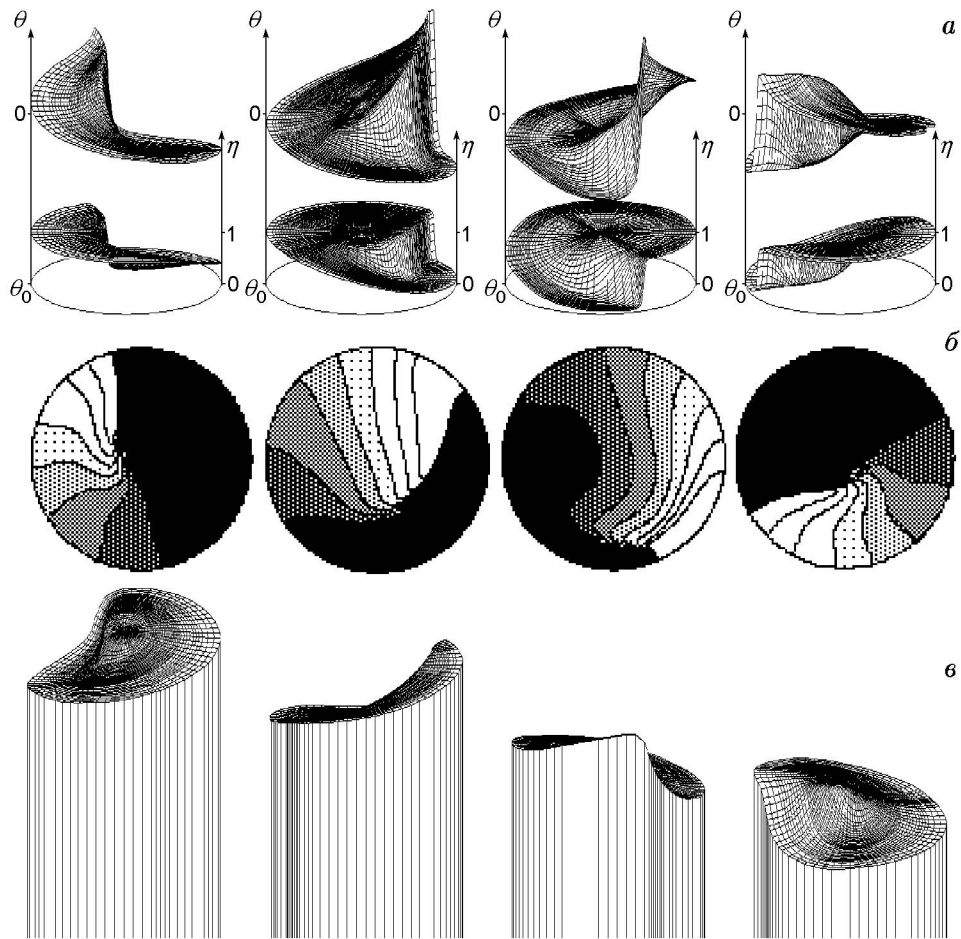


Рис. 3. Нестационарный одноочаговый спиновый режим:

$Ar = 0,0529$, $Td = 0,1087$, $\alpha_{st} \approx 0,86$, $R_0 \approx 58$; распределение через треть периода: *a* — температуры и глубины превращения в сечении, перпендикулярном оси цилиндра и проходящем через точку с максимальной температурой; *б* — температуры в том же сечении в виде изотерм, черным цветом выделены области, в которых температура на один характеристический интервал ниже адиабатической температуры горения, следующие изотермы идут с интервалом 0,5, причем чем выше температура, тем светлее штриховка области; *в* — поверхности фронта в те же моменты времени

При численном исследовании выяснилось следующее. Расширяясь по поперечнику цилиндра, очаг захватывает центральную область, а затем снова сужается. Вследствие этого температура и мгновенная скорость горения на оси цилиндра, в отличие от стационарного случая, совершают колебания. Когда очаг локализуется в приповерхностных слоях цилиндра, поток тепла от него недостаточен для превращения вещества на оси цилиндра (из-за того, что радиус цилиндра велик), но при этом создается обширная зона прогретого вещества в сечении, перпендикулярном оси. При подходе очага к этой зоне он инициирует ее фронтальное сгорание. В зависимости от определяющих параметров максимум температуры может находиться

в любой точке на линии этого фронта, в том числе и на оси цилиндра. После сгорания внутренней области очаг снова локализуется около поверхности цилиндра, где находится непрореагировавшее вещество. Так периодически меняются структура очага и скорость его движения, причем периодичность процесса, как и в описанных ниже режимах, не связана с 2π . Крайние справа графики на рис. 3 соответствуют началу следующего периода. Видно, что полученные распределения температуры и глубины превращения, а также структура фронта отличаются от соответствующих графиков слева только поворотом.

Когда очаг захватывает центральную область, температура там поднимается. Локали-

зация очага в приповерхностных слоях означает снижение температуры в центре сечения, перпендикулярного оси и связанного с фронтом. Соответственно и скорость движения фронта вдоль оси то увеличивается, то уменьшается. Пульсации температуры на оси цилиндра при его сгорании в спиновом режиме были обнаружены экспериментально [6].

Спиновые волны могут иметь симметричную структуру. В простейшем случае симметричная спиновая волна содержит два очага, расположенных на концах одного диаметра. Их движение может сопровождаться как стационарным распространением фронта вдоль оси цилиндра (см. рис. 2), так и сгоранием центральных областей цилиндра в пульсирующем режиме. Во втором случае поведение очагов нестационарно (рис. 4,а). Продвижение очагов, находящихся в приповерхностных слоях образца, из-за теплоотвода во внутренние слои сплошного цилиндра замедляется до тех пор, пока в центре не произойдет быстрое сгорание прогретых таким образом реагентов (вспышка). После этого тепло от образовавшейся высокотемпературной области передается в приповерхностные слои цилиндра, способствуя увеличению температуры в очагах и скорости их движения. По мере удаления от горячей внутренней области температура в очагах и скорость их движения снова уменьшаются. Этот процесс повторяется периодически. Более подробно этот режим описан в [7].

В области, где α_{st} незначительно меньше единицы, получены аналогичные режимы с тремя очагами на поверхности. В этом случае во всех очагах на поверхности одновременно снижается температура и прогревается внутренняя область. Затем происходит вспышка в центральной зоне цилиндра, тепло от которой способствует подъему температуры в поверхностных очагах (рис. 4,б). Одновременно с увеличением температуры растет и скорость движения очагов, и наоборот.

На рис. 4,в представлено поведение очагов при другом трехочаговом периодическом режиме. В отличие от предыдущего случая движение очагов стало несимметричным. При таком режиме горения очаги поочередно отрываются от поверхности и уходят в глубь цилиндра. Очаг, находящийся внутри цилиндра, сливается с одним из двух приповерхностных очагов, вследствие чего появляются два новых очага, один из которых выходит на поверхность, а

другой движется к третьему очагу. Наблюдая за поверхностью цилиндра, можно видеть, как на поверхности цилиндра движутся три очага, которые поочередно вспыхивают и теряют яркость. Поэтому эти режимы мы назвали мерцающими волнами.

Многоочаговая волна — один из наиболее сложных обнаруженных установившихся режимов. При таком виде горения спиновые очаги попарно отрываются от поверхности цилиндра и перемещаются в глубь образца. При этом они могут взаимодействовать как друг с другом, так и с очагами, оставшимися в приповерхностном слое, могут раздваиваться или сливаться (рис. 4,г). Изменение распределения температуры за время периода представлено в [7].

При дальнейшем увеличении радиуса сжигаемых образцов возможно появление режимов с еще более сложными закономерностями изменения структуры фронта в течение периода.

Как было сказано выше, скорость перемещения фронта вдоль оси цилиндра может быть как постоянной, так и пульсирующей. Для некоторых случаев изменение этой скорости в зависимости от времени представлено в [7]. В [4] численными методами получено, что при уменьшении α_{st} отношение средней скорости распространения фронта к скорости стационарного фронта, рассчитанной аналитически для адиабатического случая, падает. Причем при достаточно больших значениях $\alpha_{st} < 1$ указанное отношение близко к единице, но по мере уменьшения α_{st} начинает стремительно падать и при $\alpha_{st} < 0,66$ не составляет и половины. Естественно, возникает вопрос: как изменяется средняя скорость распространения неустойчивого фронта горения в трехмерном случае? Для того чтобы найти ответ на этот вопрос, рассмотрим рис. 5, на котором представлены распределения температуры в последовательные моменты времени вдоль цилиндров разных радиусов.

Определим среднюю по поперечнику цилиндра температуру по формуле

$$\bar{\theta}(z, \tau) = \frac{1}{\pi R_0^2} \int_0^{R_0} \int_0^{2\pi} \theta(x, \varphi, z, \tau) d\varphi dr.$$

Как было показано выше, если спиновый режим реализуется на цилиндре малого радиуса, то вдоль оси фронт может распространяться с постоянными скоростью и температурой, в

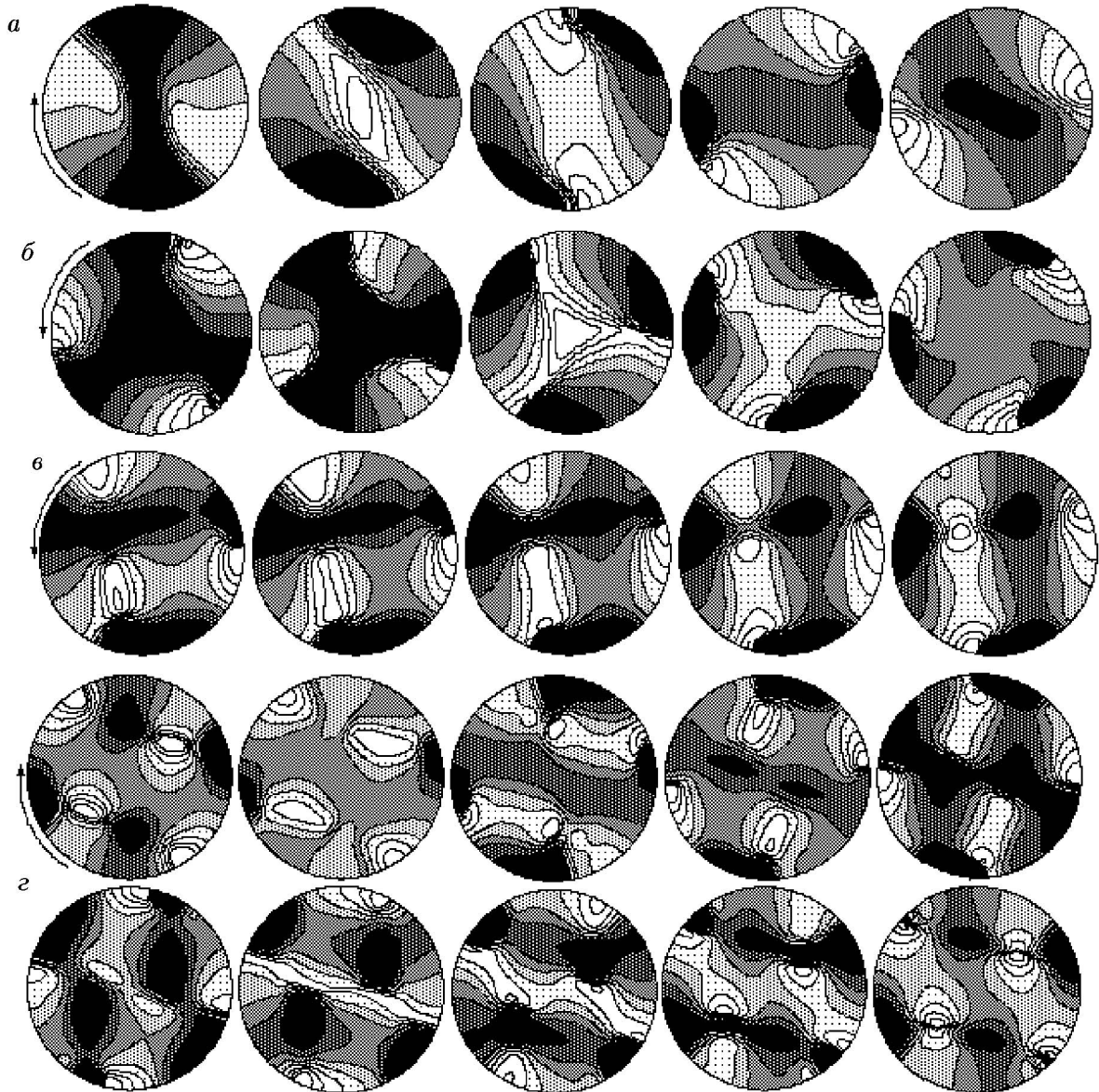


Рис. 4. Закономерности движения очагов (изменения структуры спиновых волн) при различных режимах сгорания образцов:

$Ar = 0,1117$, $Td = 0,13$, $\alpha_{st} \approx 0,9$; изотермы представлены в сечении, проходящем через точку с максимальной температурой и перпендикулярном оси (движется вниз по мере сгорания образца); *a* — нестационарная симметричная двухочаговая волна ($R_0 \approx 40$), *b* — нестационарная симметричная трехочаговая волна ($R_0 \approx 80$), *б* — несимметричная мерцающая волна ($R_0 \approx 60$), *z* — нестационарная многоочаговая волна ($R_0 \approx 80$); стрелка показывает направление движения очагов на поверхности цилиндра; черным цветом выделены области, в которых температура на один характеристический интервал ниже адиабатической температуры горения, следующие изотермы идут с интервалом 0,5, причем чем выше температура, тем светлее штриховка области

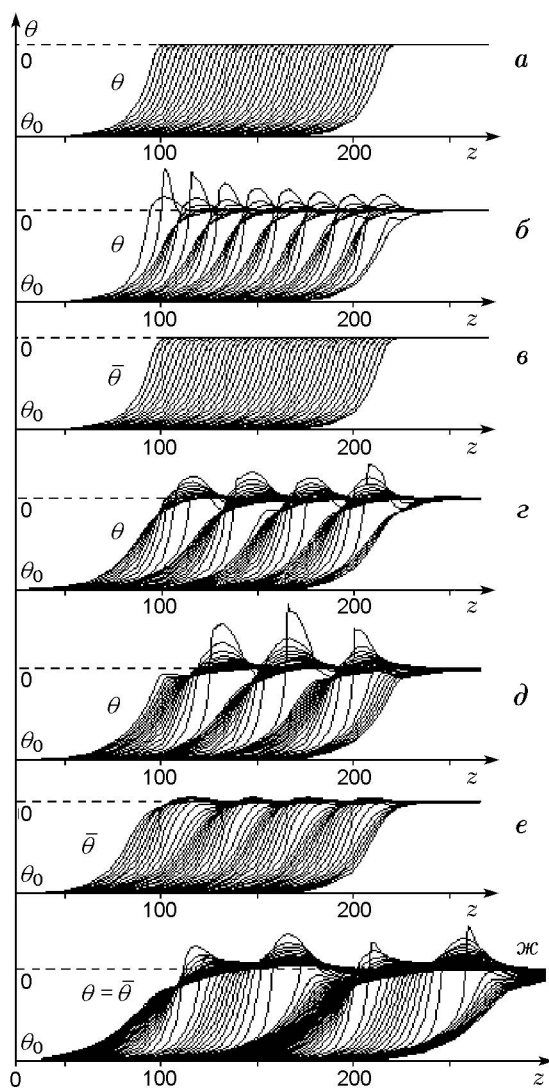


Рис. 5. Распределение температуры вдоль цилиндра в последовательные моменты времени ($\Delta\tau = 25$):

$Ar = 0,02944$, $Td = 0,096$, $\alpha_{st} \approx 0,72$;
 $R_0 \approx 19,6$: a — на оси цилиндра, b — на образующей,
 c — средней по поперечнику цилиндра, $R_0 \approx 94$: z —
на оси цилиндра, d — на образующей, e — средней по
поперечнику цилиндра, $R_0 \approx 16$: $ж$ — в одномерном
случае

то время как по любой образующей цилиндра фронт движется в пульсирующем режиме. Интересно то, что при этом распределение $\bar{\theta}(z, \tau)$ вдоль образца (рис. 5, в) полностью соответствует распределению температуры при одномерном стационарном распространении фронта горения. На рис. 5, г-е представлено распределение температуры на цилиндре максимального радиуса, при котором еще возможен одноочаговый спиновый режим. Видно, что на оси цилиндра и на его образующей наблюдаются значительные колебания температуры в зоне реакции, в то время как амплитуда колебаний средней температуры очень мала. Это связано с тем, что при трехмерном спиновом горении происходит перераспределение температуры по поперечнику образца, формирующее очаги. Распределение вдоль цилиндра средней по сечению цилиндра температуры в широкой области параметров аналогично распределению температуры при стационарном горении в адиабатических условиях или незначительно отличается от него. Естественно предположить, что и нормальная скорость фронта будет определяться так же, как в стационарном адиабатическом случае. Следовательно, можно ожидать, что значение средней скорости распространения спиновой волны вдоль цилиндра при безгазовом горении будет близко к Td [8]. Как показали расчеты, дело обстоит именно так. На рис. 6 представлены значения средней скорости распространения трехмерного фронта вдоль цилиндра для различных режимов, рассчитанное по формуле

$$\bar{u} = \frac{1}{\pi R_0^2 (\tau_k - \tau_0)} \left(\int_V \int_V \int_V \eta(x, \varphi, z, \tau_k) dV - \int_V \int_V \int_V \eta(x, \varphi, z, \tau_0) dV \right),$$

где τ_0 , τ_k — время, соответствующее началу и концу процесса на данном этапе счета, V — объем цилиндра. При проведении расчетов ни при каком наборе параметров колебания средней по поперечнику цилиндра температуры при спиновом горении не были больше, чем при распространении горения в виде плоского фронта. Из рис. 6 видно, что:

1) $\bar{u} \approx Td$;

2) для спинового режима конкретного типа по мере увеличения радиуса цилиндра возможно незначительное уменьшение средней скорости распространения (не более $10 \div 15\%$);

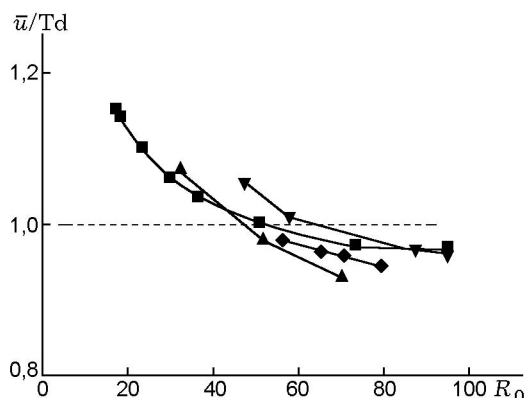


Рис. 6. Зависимость средней скорости фронта вдоль цилиндра от его радиуса при различных режимах горения:

$Ag = 0,08$, $Td = 0,11$, $\alpha_{st} \approx 0,8$; ■ — одноочаговый режим, ▲ — двухочаговый, ▼ — трехочаговый несимметричный, ◆ — трехочаговый симметричный

3) обнаружена возможность существования нескольких режимов при одном и том же наборе значений α_{st} и R_0 .

Итак, выделим главные результаты.

1. Описан и представлен механизм движения очагов для значительного числа обнаруженных режимов.

2. Показано, что по мере увеличения радиуса цилиндра пространственно-временная картина распространения спиновой волны усложняется. Спиновое распространение фронта может происходить в режиме, при котором структура фронта не меняется (при малых радиусах образца), или нестационарном режиме, при котором структура фронта претерпевает за период многочисленные видоизменения. Во втором случае на поверхности цилиндра наблюдается «мерцание» очагов, которое может быть как синхронным, так и поочередным.

3. Период по φ необязательно кратен 2π . Периодичность связана, прежде всего, с механизмом формирования трехмерной структуры волны при неустойчивом горении.

4. Направление движения очагов может быть как правосторонним, так и левосторонним.

5. Средняя скорость распространения фронта горения в спиновом режиме приблизительно равна рассчитанной теоретически скорости стационарного движения волны горения, распространяющейся по конденсированной фазе в адиабатических условиях при реакции первого порядка по лимитирующему компоненту.

С ростом радиуса образца средняя скорость фронта незначительно убывает.

6. Обнаружена неединственность режимов горения.

В данной работе показано, каким образом распространяются внутри цилиндра спиновые волны, обнаруженные экспериментально и описанные только по внешним признакам. Анализ результатов расчетов, проведенных в работе, позволяет сделать вывод о принципиальной важности трехмерного моделирования неустойчивых режимов безгазового горения. Безусловный интерес представляют выявление роли теплотерь, ограничивающих области существования различных режимов, детальное изучение природы неединственности и многое другое.

Авторы благодарят профессора И. П. Боровинскую, одного из авторов открытия спиновых волн, за полезное участие в обсуждении результатов работы и ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Филоненко А. К., Боровинская И. П. Новые явления при горении конденсированных систем // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208, № 4. С. 892–894.
2. Varzykin V. V. and Merzhanov A. G. Unstable combustion in heterogeneous systems with condensed reaction products — a review // Intern. J. of SHS. 1997. V. 6, N 4. P. 377–398.
3. Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Абрамов В. Г. Теория теплового взрыва: от Н. Н. Семенова до наших дней // Хим. физика. 1996. Т. 15, № 6. С. 3–44.
4. Шкадинский К. Г., Хайкин В. И., Мержанов А. Г. Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7, № 1. С. 19–28.
5. Ивлева Т. П., Мержанов А. Г. Математическое моделирование трехмерных спиновых режимов волн безгазового горения // Докл. АН. 1999. Т. 369, № 2. С. 186–191.
6. Дворянкин А. В., Струнина А. Г. К вопросу о нестационарном горении термитных систем // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 2. С. 41–46.
7. Ивлева Т. П., Мержанов А. Г. Трехмерные спиновые волны безгазового горения // Докл. АН. 2000. Т. 371, № 6. С. 753–758.
8. Новожилов Б. В. Скорость распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141, № 1. С. 151–153.

Поступила в редакцию 6/XII 2000 г.