

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА НЕСТАЦИОНАРНЫЕ РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ БЕЗГАЗОВЫХ СИСТЕМ

В. Г. Прокофьев, В. К. Смоляков

Томский научный центр СО РАН, 634055 Томск, victor@dsm.tsc.ru

На основе двухтемпературной, двухскоростной нестационарной модели безгазового горения, учитывающей структурные превращения, связанные с силовым действием фильтрующегося в порах газа, с жидкофазным спеканием и объемными изменениями конденсированной фазы при химическом превращении, исследованы автоколебательные режимы горения. Показано, что структурные превращения существенно влияют на характер распространения волны горения и могут стабилизировать либо дестабилизировать горение. Основными структурными параметрами, существенно влияющими на устойчивость волны горения, являются начальная пористость, размер частиц и давление.

Ключевые слова: безгазовое горение, автоколебания, структурные превращения, устойчивость.

### ВВЕДЕНИЕ

Одно из наиболее интересных проявлений нестационарного одномерного распространения фронта химической реакции в гетерогенных системах с конденсированными продуктами — автоколебательное горение [1–4]. Оно представляет собой чередование вспышек, во время которых происходит сгорание прогретых слоев, и депрессий, при которых нагреваются последующие слои вещества. В экспериментальной практике структурные изменения при автоколебательном горении часто приводят к расслоению сгоревших образцов на отдельные, слабо связанные между собой части — «лепешки» [1]. Теоретическому изучению автоколебательного горения посвящено большое число аналитических и численных исследований (см., например, работу [5] и библиографию в ней). Однако практически все исследования проводились в рамках тепловой модели горения, состоящей из уравнений теплопроводности и химической кинетики. Вне рассмотрения остались вопросы, связанные со структурными превращениями порошковой среды и влиянием этого процесса на нестационарные режимы горения.

До настоящего времени неизвестно, является процесс расслоения образцов причиной либо следствием автоколебательного распространения фронта. В [6] построена и исследована нестационарная модель горения конденсированного пористого вещества с выделением или поглощением газа, учитывающая деформацию пористой среды под действием гради-

ента давления фильтрующегося в порах газа, и показано влияние таких превращений на стабильность горения и колебания пористости продукта. В [7] предложена квазистационарная модель расслоения горящего образца, согласно которой образование «лепешек» определяется структурными факторами: пористостью, размерами частиц реагентов, масштабом фильтрации, различием удельных объемов исходных веществ и продуктов. О влиянии структурных изменений на нестационарное горение свидетельствуют также экспериментальные данные [8] по горению поджатых образцов, когда механическое ограничение расслоения стабилизирует фронт.

В настоящей работе влияние структурных факторов на автоколебательное горение безгазовых систем исследуется на основе нестационарной модели [7, 9], учитывающей структурные превращения, связанные с фильтрацией газа, жидкофазным спеканием и объемными изменениями конденсированной фазы в результате химического превращения.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Система уравнений, описывающая безгазовое горение двухкомпонентной (A+B) системы, образующей тугоплавкий продукт D, с учетом изменений макроскопической структуры реагирующего вещества, имеет следующий вид [7, 9]:

$$\frac{\partial (m\rho_1)}{\partial t} + \frac{\partial (m\rho_1 v_1)}{\partial x} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial [(1-m)\rho_2]}{\partial t} + \frac{\partial [(1-m)\rho_2 v_2]}{\partial x} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial [(1-m)\rho_2 \alpha]}{\partial t} + \frac{\partial [(1-m)\rho_2 v_2 \alpha]}{\partial x} = J, \quad (3)$$

$$m\rho_1 \frac{d_1 v_1}{dt} = -m \frac{\partial p}{\partial x} - F_b, \quad (4)$$

$$(1-m)\rho_2 \frac{d_2 v_2}{dt} = -(1-m) \frac{\partial p}{\partial x} + F_b + \frac{\partial \sigma_*}{\partial x}, \quad (5)$$

$$c_1 \rho_1 m \frac{d_1 T_1}{dt} = \chi (T_2 - T_1), \quad (6)$$

$$(1-m)c_2 \rho_2 \frac{d_2 T_2}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \right) + QJ - \chi (T_2 - T_1), \quad (7)$$

$$\frac{d_2 \alpha}{dt} = F(\alpha)k(T_2). \quad (8)$$

Здесь  $v_i$ ,  $\rho_i$ ,  $T_i$ ,  $c_i$  — скорости, плотности, температуры и теплоемкости газовой ( $i = 1$ ) и конденсированной ( $i = 2$ ) фаз;  $d_i/dt = \partial/\partial t + v_i \partial/\partial x$ ;  $F_b$  — сила вязкого взаимодействия фаз;  $J$  — массовая скорость образования продукта в единице объема конденсированной фазы;  $Q$  — тепловой эффект реакции;  $x$  — координата;  $t$  — время;  $m$  — пористость;  $p$  — давление газа в порах;  $\sigma_* = (1-m)\sigma + (1-m)p + p_l$  — приведенное напряжение в конденсированной фазе, определяющее ту часть полного напряжения  $\sigma$ , которая обусловлена передачей импульса через контактные поверхности;  $p_l \approx 3\varepsilon(1-m)^2/R_0$  — отнесенное к конденсированной фазе поверхностное давление [10];  $R_0$  — размер характерных элементов, образующих пористую структуру;  $\varepsilon$  — поверхностное натяжение;  $\lambda_2$ ,  $\chi$  — коэффициенты теплопроводности конденсированной фазы и межфазного теплообмена;  $\alpha$  — глубина превращения;  $k(T_2) = k_0 \exp(-E/RT_2)$ ,  $k_0$ ,  $E$  — константа, предэкспонент и энергия активации химической реакции;  $F(\alpha)$  — кинетический закон.

Уравнения (1), (2) описывают массовый баланс газовой и конденсированной фаз, уравнение (3) — баланс конечного продукта; уравнения (4), (5) — законы сохранения импульса в фазах. Уравнения (6), (7) — законы сохранения энергии в пренебрежении энергией движения фаз, диссипативным тепловыделением и

теплообменом с окружающей средой. Уравнение (8) определяет скорость химического превращения.

Наиболее типичным при горении гетерогенных смесей, образующих конденсированные продукты, является присутствие жидкой фазы во фронте. Жидкость появляется в результате плавления одного из реагентов или контактного плавления эвтектики, первичные составляющие которой (твердые растворы и фазы) образуются при твердофазном взаимодействии. В результате растекания образовавшегося расплава резко увеличиваются межфазная поверхность и скорость реагирования. Одновременно начинаются изменения структуры реагирующей смеси. На макроскопическом уровне эти изменения проявляются в виде образования твердожидких капель, коагуляции которых препятствует давление газа в порах. Температуру появления жидкой фазы  $T_l$  в системе можно рассматривать как естественную «обрезку» [11] химической реакции и структурных превращений. Для определенности будем полагать легкоплавким реагент В.

Размер капель суспензии  $R_0$ , сформированных после растекания, зависит от состава и структуры исходной смеси [9]. Для управления структурообразованием продукта во фронте можно специально задать  $R_0$  путем гранулирования исходной смеси, а в случае бинарных систем использовать плакированные порошки (частицы одного реагента, покрытые слоем другого). Изменение макроскопической структуры вещества, связанное с наличием во фронте расплава, определяется слиянием капель суспензии (жидкофазным спеканием), силовым действием фильтрующегося в порах инертного газа и объемными изменениями конденсированной фазы при химическом превращении.

В качестве реологического закона, связывающего напряжение и скорость деформации, будем использовать ньютоновское соотношение

$$\sigma = -p_\Sigma + 2\eta_2 \frac{\partial v_2}{\partial x}. \quad (9)$$

Здесь  $p_\Sigma = p + p_l$  — шаровая составляющая компоненты тензора напряжений,  $\eta_2 = \eta_*(T_2)f(\varphi)$  — вязкость твердожидкой суспензии, где  $\eta_*(T_2) = \eta_0 \exp(E_*/RT_2)$ ,  $\eta_0$ ,  $E_*$  — вязкость, предэкспонент и энергия активации вязкого течения расплава;  $f(\varphi)$  — функция стесненности, отражающая влияние на текучесть

объемной концентрации тугоплавкой составляющей  $\varphi$ , которая определяется формулой

$$\varphi = \frac{\varphi_0(1 - \alpha) + \alpha\rho_c/\rho_f}{1 - \alpha + \alpha\rho_c/\rho_f}, \quad \varphi_0 = \frac{a_0\rho_c}{\rho_A}, \quad (10)$$

где  $a_0$  — массовая концентрация компонента А в исходной смеси.

Функцию стесненности можно взять в виде [12]

$$f(\varphi) \approx 1 + \frac{3}{1/\varphi - 1/0,52}. \quad (11)$$

Выражение (11) справедливо при  $\varphi < 0,52$ . Начиная с  $\varphi \approx 0,52$ , что примерно соответствует кубической упаковке сфер одного размера, частицы твердой фазы приходят в соприкосновение и текучесть суспензии резко уменьшается. Для диапазона  $0 \leq \varphi \leq 0,5$  в [13] предложено другое выражение:

$$f(\varphi) = \frac{2 + \varphi}{2(1 - 2\varphi)},$$

которое дает значения, близкие (11). Текучесть более концентрированной суспензии определяется процессами аккомодации формы тугоплавких частиц и на несколько порядков меньше, чем при  $\varphi < 0,52$ . В дальнейшем анализе текучестью высококонцентрированной суспензии ( $\varphi \geq 0,52$ ) будем пренебрегать. В общем случае под  $\eta_2$  в (9) следует понимать известную из экспериментов функцию температуры, объемной доли твердой составляющей и скорости деформации.

Изменение объема конденсированной фазы обусловлено изменением ее плотности. Для бинарной стехиометрической смеси А+В плотность конденсированной фазы определяется выражением

$$\rho_2 = \frac{\rho_c\rho_f}{\alpha\rho_c + \rho_f(1 - \alpha)}, \quad (12)$$

где  $\rho_c = \rho_A\rho_B/[a_0\rho_B + \rho_A(1 - a_0)]$ ,  $\rho_f$  — плотности смеси и продукта без учета пор;  $\rho_A$ ,  $\rho_B$  — плотности реагентов А, В.

В предположении равенства теплоемкостей всех конденсированных веществ теплоемкость конденсированной фазы задаем соотношением

$$c_2 = c_2^0 + (1 - \alpha)(1 - a_0)q\delta(T_l - T_2), \quad (13)$$

которое позволяет учесть затраты тепла на плавление легкоплавкого реагента В;  $c_2^0$  — теплоемкость к-фазы без учета фазового перехода,  $q$  — теплота плавления.

Плотность газа и давление связаны уравнением состояния

$$\rho_1 = \frac{pM}{RT_1}, \quad (14)$$

где  $M$  — молекулярная масса газа.

Теплопроводность конденсированной фазы является функцией теплопроводности составляющих ее веществ, количества и площади контактных перешейков между элементами пористой структуры, наличия закрытых (непроточных) пор и других параметров. В ходе взаимодействия одновременно с изменением фазового состава и структуры меняется вклад различных составляющих в эффективную теплопроводность. Это обстоятельство делает невозможным применение известных формул, поэтому ограничимся простейшей зависимостью

$$\lambda_2 = \lambda_2^0(1 - m)^n, \quad (15)$$

где  $\lambda_2^0$  — теплопроводность к-фазы без учета пористости. Выражение (15) качественно соответствует известным экспериментальным данным [14, 15] и отражает главную особенность большинства пористых сред — уменьшение проводимости с ростом пористости.

Коэффициент межфазного теплообмена в зернистой среде определяется по формуле

$$\chi = \frac{3(1 - m)\alpha_1}{R_0}, \quad (16)$$

где  $\alpha_1$  — коэффициент теплоотдачи, определяемый числом Нуссельта:  $Nu = 2R_0\alpha_1/\lambda_1$ ;  $\lambda_1$  — теплопроводность газа.

В соответствии с [16] силу вязкого взаимодействия фаз для ламинарного режима течения газа в порах возьмем в виде

$$F_b \approx \frac{75\eta_1}{2R_0^2} \frac{(1 - m)^2}{m} (v_1 - v_2). \quad (17)$$

При вычислении  $F_b$  будем пренебрегать изменением  $R_0$  (размер твердожидких капель, гранул или плакированных частиц) из-за разницы плотностей исходных веществ и продуктов. В исходной смеси порошков с частицами разных размеров вместо  $R_0$  необходимо использовать эффективный размер [17]

$$R_* = \frac{\Sigma V_i}{\Sigma V_i/R_i},$$

где  $V_i$  — объем, занятый частицами размером  $R_i$ .

Из уравнений (2), (3) следует связь массовой скорости реакции в единице объема со скоростью химического превращения  $d_2\alpha/dt$ :

$$J = (1 - m)\rho_2 \frac{d_2\alpha}{dt}. \quad (18)$$

Соотношение (18) позволяет исключить из рассмотрения уравнение (3) и определить скорость тепловыделения в единице объема в уравнении (7), сократив, таким образом, число уравнений.

Для безгазового горения в уравнениях (4), (5) можно пренебречь инерционными членами [18]. Уравнение (4) примет вид известного в теории фильтрации закона Дарси:

$$v_1 = v_2 - \frac{2}{75} \frac{R_0^2}{\eta_1} \frac{m^2}{(1 - m)^2} \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (19)$$

а из уравнений (4) и (5) следует  $\partial(\sigma_* - p)/\partial x = 0$ . Используя это равенство, уравнение движения конденсированной фазы можно представить в виде

$$2\eta_2(1 - m) \frac{\partial v_2}{\partial x} = p - p_0 - \frac{3\varepsilon}{R_0} m(1 - m)^2. \quad (20)$$

Исходная модель включает несколько предельных случаев, представляющих самостоятельный интерес.

При  $\chi = \infty$ ,  $\rho_2 = \rho_c = \rho_f$ ,  $\eta_2 = \infty$ ,  $m_0 = 0$  из уравнений (1)–(8) следует однотемпературная гомогенная тепловая модель [2–4].

При  $\chi = \infty$ ,  $\rho_2 = \rho_c = \rho_f$ ,  $\eta_2 = \infty$  из исходной модели имеем однотемпературную гетерогенную модель с постоянной структурой. Влияние структурных параметров проявляется в такой модели только через теплоемкость единицы объема, которая зависит от пористости:  $(1 - m)c_2\rho_2 + c_1\rho_1m$ .

Из общей модели, полагая  $\chi = \infty$ , можно получить однотемпературные гетерогенные модели, в рамках которых учитываются структурные превращения при твердофазном ( $\rho_c \neq \rho_f$ ,  $\eta_2 = \infty$ ) или жидкофазном ( $\rho_c \neq \rho_f$ ,  $\eta_2 \neq \infty$ ) взаимодействии. Полагая конечным коэффициент межфазного теплообмена, получим соответствующие двухтемпературные модели.

Указанные свойства общей модели используются в дальнейшем анализе для определения влияния отдельных факторов.

По поводу одномерной постановки необходимо сделать следующее замечание. Экспериментальные данные по горению систем, образующих тугоплавкие продукты (см., например, [19, 20]), свидетельствуют, что основное изменение размеров образцов при горении происходит в направлении распространения фронта и практически не заметно в перпендикулярном направлении. Как предполагается в [21], это обусловлено узостью волны горения  $x_* \approx a/u$  ( $a$  — температуропроводность,  $u$  — скорость горения) в сравнении с радиусом образца. В этом случае релаксация напряжений, обусловленных возмущающим действием волны горения, проходит в направлении ее распространения. При сохранении текучести вещества за фронтом (например, при образовании жидкого продукта) изменяется не только длина, но диаметр и форма образца [21]. Для рассматриваемого случая образования тугоплавкого продукта можно ограничиться одномерным уравнением движения конденсированной фазы. Одномерное уравнение движения газа относится только к случаю бронированной боковой поверхности, например, при горении безгазовой смеси в трубе. В экспериментах часто используют небронированные образцы, длина которых превышает диаметр. В этом случае газообмен с внешней средой осуществляется в основном через боковую поверхность. Математическая модель такого процесса должна включать двумерное уравнение движения газа, что существенно осложняет решение. Для получения оценок и качественного описания можно использовать одномерное уравнение (4), полагая длину зоны фильтрации (масштаб газообмена с внешней средой) равной половине диаметра образца.

Систему уравнений (1), (2), (6)–(8), (19), (20) и замыкающих соотношений (10)–(17) дополним следующими граничными и начальными условиями, определяющими организацию горения:

$$\begin{aligned} x = 0: \quad T_2 &= T_w \quad (t < t_{ign}), \quad \frac{\partial T_2}{\partial x} = 0 \quad (t \geq t_{ign}), \\ &\frac{\partial p}{\partial x} = 0, \quad v_2 = 0; \\ x = \infty: \quad \frac{\partial T_2}{\partial x} &= 0; \end{aligned} \quad (21)$$

$$t = 0: \quad \alpha = 0, \quad m = m_0, \quad \rho_1 = \rho_1^0, \quad T_1 = T_2 = T_0,$$

где  $T_w$  — температура поджигающей поверхности,  $t_{ign}$  — время зажигания.

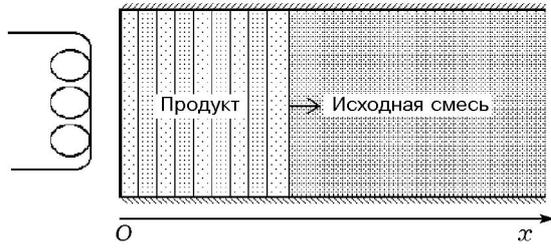


Рис. 1. Схема организации горения

Граничные условия для  $\rho_1$ ,  $\alpha$ ,  $m$  при  $x = 0$  вытекают непосредственно из уравнений (1), (2) и (8) при условии, что  $v_1 = v_2 = 0$ . Данная математическая постановка соответствует адиабатическому горению полуограниченного, бронированного с боковой поверхности образца, зажигание которого осуществляется непроницаемой накаливаемой стенкой (рис. 1).

Введением масштабов

$$x_* = \sqrt{\lambda_2^0 t_* / c_2^0 \rho_0}, \quad t_* = c_2^0 R T_*^2 k^{-1} (T_*) / Q E,$$

$$\rho_1^* = \rho_0, \quad \rho_2^* = \rho_c, \quad p_* = R T_* \rho_1^* / M,$$

$$\theta_i = E(T_i - T_*) / R T_*^2, \quad v_i^* = x_* / t_* \quad (i = 1, 2)$$

систему уравнений приведем к безразмерному виду:

$$\frac{\partial(m\rho_1)}{\partial\tau} + \frac{\partial(m\rho_1 v_1)}{\partial\xi} = 0, \quad (22)$$

$$\frac{\partial[(1-m)\rho_2]}{\partial\tau} + \frac{\partial[(1-m)\rho_2 v_2]}{\partial\xi} = 0, \quad (23)$$

$$\rho_1 \frac{\partial\theta_1}{\partial\tau} + \rho_1 v_1 \frac{\partial\theta_1}{\partial\xi} = B_1 \frac{1-m}{m} (\theta_2 - \theta_1), \quad (24)$$

$$c_2 \rho_2 \frac{\partial\theta_2}{\partial\tau} + c_2 \rho_2 v_2 \frac{\partial\theta_2}{\partial\xi} = (1-m)^{-1} \frac{\partial}{\partial\xi} \left[ \lambda_2 \frac{\partial\theta_2}{\partial\xi} \right] + \rho_2 F(\alpha) \Phi(\theta_2) - B_2 (\theta_2 - \theta_1), \quad (25)$$

$$\frac{\partial\alpha}{\partial\tau} + v_2 \frac{\partial\alpha}{\partial\xi} = \gamma F(\alpha) \Phi(\theta_2), \quad (26)$$

$$v_1 = v_2 - \text{Pef} \frac{m^2}{(1-m)^2} \frac{\partial p}{\partial\xi}, \quad (27)$$

$$\frac{\partial v_2}{\partial\xi} = \left[ F_1 \frac{p - \rho_0(1 + \beta\theta_0)}{1-m} - F_2 m(1-m) \right] \times \exp\left(\frac{\varsigma\theta_2}{1 + \beta\theta_2}\right) f^{-1}(\varphi) \quad (28)$$

с соотношениями  $p = \rho_1(1 + \beta\theta_1)$ ,

$$\Phi(\theta_2) = \exp\frac{\theta_2}{1 + \beta\theta_2},$$

$$f(\varphi) = 1 + \frac{3}{1/\varphi - 1/0,52},$$

$$\varphi = \frac{\varphi_0(1 - \alpha) + \alpha/\rho_2^k}{1 - \alpha + \alpha/\rho_2^k},$$

$$\lambda_2 = (1-m)^n, \quad \rho_2 = \rho_2^k / (\alpha + \rho_2^k(1 - \alpha)),$$

$$c_2 = 1 + \text{Ph}(1 - \alpha)\delta(\theta_2 - \theta_1).$$

Знак обезразмеривания у величин  $p$ ,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $c_2$ ,  $\lambda_2$  опущен.

Решение определяют следующие безразмерные параметры:

$$\theta_0 = \frac{T_0 - T_*}{R T_*^2 / E}, \quad \beta = \frac{R T_*}{E}, \quad \gamma = \frac{c_2^0 R T_*^2}{Q E},$$

$$B_1 = \frac{3\text{Nu}\lambda_1 t_*}{2c_1 R_0^2 \rho_1^*}, \quad B_2 = \frac{3\text{Nu}\lambda_1 t_*}{c_2^0 R_0^2 \rho_c},$$

$$\rho_2^k = \frac{\rho_f}{\rho_c}, \quad \text{Pef} = \frac{2R_0^2 p_* c_2^0 \rho_c}{75\eta_1 \lambda_2^0},$$

$$\theta_l = \frac{T_l - T_*}{R T_*^2 / E}, \quad \text{Ph} = \frac{qE(1 - a_0)}{c_2^0 R T_*^2},$$

$$\varsigma = \frac{E_*}{E}, \quad \rho_0 = \frac{\rho_1^0}{\rho_1^*},$$

$$F_1 = p_* \eta_*^{-1} \exp\left(-\frac{E_*}{R T_*}\right) t_*,$$

$$F_2 = \frac{3\varepsilon}{R_0} \eta_*^{-1} \exp\left(-\frac{E_*}{R T_*}\right) t_*.$$

В качестве масштабной температуры использовалась адиабатическая температура горения гомогенной безгазовой смеси:

$$T_* = T_0 + [Q - (1 - a_0)q]/c_2^0.$$

Параметр  $F_1$  характеризует разрыхляющее действие фильтрующегося в порах газа (аналогичен параметру  $d$  в [6]). Влияние поверхностных сил, уменьшающих пористость, отражает параметр  $F_2$ . Фильтрационные свойства среды определяет число  $Re_f$ , а плавление реагента В — параметры  $Ph$  и  $\theta_l$ . Оценим величины  $F_1$ ,  $F_2$ . Характерное время химического реагирования в диффузионном приближении  $t_* \approx \gamma r_d^2/D(T_*)$  ( $D(T_*)$  — коэффициент диффузии,  $r_d$  — диффузионный масштаб) в зависимости от величин  $D(T_*)$  и  $r_d$  при  $\gamma \approx 0,1$  может меняться в интервале от  $10^{-6}$  с для мелких частиц и жидкофазной диффузии ( $r_d = 10^{-6}$  м,  $D(T_*) = 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с) до 1 с для крупных частиц и твердофазной диффузии ( $r_d = 10^{-4}$  м,  $D(T_*) = 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с). В соответствии с этим для типичных значений вязкости расплава  $\eta_*(T_*) \approx 10^{-3}$  Па·с, поверхностного натяжения  $\varepsilon \approx 1$  Н/м и давления  $p_* = 10^5$  Па значения параметров  $F_1$ ,  $F_2$  находятся в пределах от  $10^2$  при  $t_* \approx 10^{-6}$  с до  $10^8$  при  $t_* \approx 1$  с (в [6]  $10^{-2} \leq d \leq 10$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Система (22)–(28) с соответствующими граничными условиями решалась численно: уравнение теплопроводности для конденсированной фазы (25) — по неявной разностной схеме методом прогонки, уравнения (22)–(24) и (26) — по явной схеме взвешенных направленных против потока разностей [22]. Весовые коэффициенты определялись в ходе тестовых расчетов с позиции устойчивости и минимизации ошибки аппроксимации. В области сильных релаксационных колебаний при решении указанным методом уравнений гиперболического типа возникают вычислительные трудности, что ограничивает интервал изменения исходных параметров. В частности, при расчете таких режимов верхняя граница интервала изменения параметров  $F_1$ ,  $F_2$  была ограничена величиной  $10^4$ , что соответствует случаю мелких частиц.

Отметим особенность решения уравнения (28). Для него выделяется область подвижности конденсированной фазы, определяемая на «горячей» границе условиями  $\varphi \approx 0,52$  и  $v_2 = 0$ , на «холодной» —  $\theta_2 = \theta_1$  и  $\partial v_2/\partial \xi = 0$ . Наряду с этими условиями, отвечающими свободному перемещению холодной части со скоростью

конденсированной фазы в точке плавления, рассматривался случай, когда скорость конденсированной фазы в точке плавления полагалась равной нулю. В экспериментальной практике этот случай соответствует поджатию образца при его увеличении.

Расчет фазового перехода проводился по схеме, аналогичной описанной в [23], согласно которой дельта-функция аппроксимировалась экспонентой. Рассматривался только стефановский режим фазового перехода, так как «обрезка» источника тепловыделения соответствует плавлению реагента В. В результате решения задачи находили искомые величины: пористость, давление, температуры, скорости, плотности газовой и конденсированной фаз как функции координаты  $\xi = x/x_*$  и времени  $\tau = t/t_*$ . Скорость волны горения  $u$  определяли по движению максимума функции тепловыделения. Основными варьируемыми параметрами были структурные ( $m_0$ ,  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $\rho_2^k$ ,  $Re_f$ ) и тепловые ( $\gamma$ ,  $\beta$ ). Кинетическая функция выбиралась в виде  $F(\alpha) = 1 - \alpha$ .

На этапе зажигания в зависимости от соотношения параметров  $F_1$ ,  $F_2$  и  $m_0$  обнаружено два сценария процесса. В первом случае вблизи стенки происходит компактирование (уменьшение пористости) образца за счет поверхностных сил с последующим затем ростом скорости горения. Во втором случае тепловой удар вблизи непроницаемой накаленной поверхности приводит к скачкообразному увеличению пористости до значений  $0,8 \div 0,9$  (а в некоторых расчетах до 1, что приводит к нарушению сплошности конденсированной фазы и прекращению вычислений). Это ухудшает теплопередачу от накаленной стенки в образец. Зажигание плотных составов с малой пористостью, когда разрыхляющее действие газа в порах превышает уплотняющее действие поверхностных сил, т. е. когда  $v_2 > 0$ , происходит по второму варианту. Кроме пористости существенное значение имеет величина  $F_1/F_2$ . В экспериментах второй вариант может наблюдаться как отслоение образца от поверхности зажигания. В этом случае при ограниченном времени нагрева выход на устойчивый режим горения может не произойти. Полное исследование процесса зажигания с учетом структурных превращений образца является предметом отдельного рассмотрения.

Типичная картина распространения нестационарного горения представлена на рис. 2.

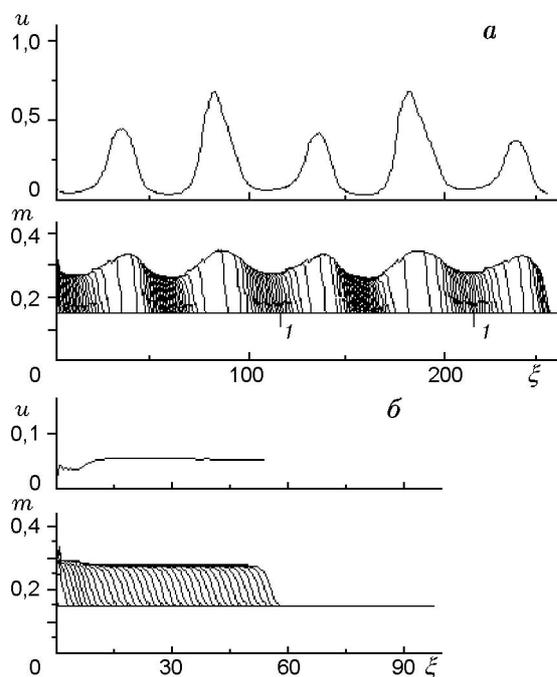


Рис. 2. Изменение скорости горения и пористости продукта:

*a* — без поджатия образца, *б* — с поджатием; значения пористости приведены с интервалом времени  $\Delta\tau = 40$ ;  $\theta_0 = -6,5$ ;  $\beta = 0,1$ ;  $\gamma = 0,101$ ;  $\theta_l = -2,0$ ;  $\zeta = 0,5$ ;  $Ph = 5$ ;  $\varphi_0 = 0,36$ ;  $B_1 = 1,0$ ;  $B_2 = 0,001$ ;  $Re_f = 40$ ;  $\rho_0 = 0,5$ ;  $\rho_2^k = 1,2$ ;  $F_1 = 200$ ;  $F_2 = 180$ ;  $m_0 = 0,15$ ;  $n = 1$

Структурные колебания проявляются в периодическом чередовании участков различной пористости. Минимальное значение пористости приходится на область депрессии и соответствует минимуму скорости горения. Формирование пористости в период депрессии проходит в два этапа. На первом после появления жидкой фазы быстро устанавливается равновесие сил спекания и разрыхления (на рис. 2 этому этапу отвечают участки, отмеченные цифрой 1). На втором этапе происходит относительно медленное изменение пористости, связанное с изменением объема конденсированной фазы вследствие химического превращения. Разделение этапов наиболее отчетливо проявляется с ростом величин  $F_1$ ,  $F_2$  и уменьшением локальной температуры конденсированной фазы.

Максимальная пористость приходится на область «вспышки» — участок максимальной скорости фронта. Скачок скорости горения приводит к росту напряжений в конденсированной фазе, вызывающих деформацию пористой структуры. Формирование пористости

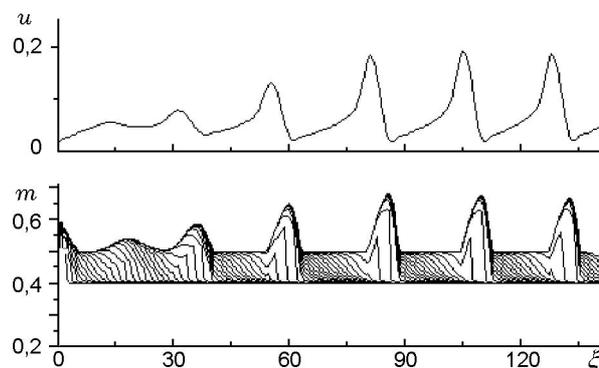


Рис. 3. Нестационарный режим горения поджатого образца:

значения пористости приведены с интервалом времени  $\Delta\tau = 30$ ;  $\theta_0 = -7,5$ ;  $\beta = 0,12$ ;  $\gamma = 0,091$ ;  $\theta_l = -2,2$ ;  $\zeta = 0,8$ ;  $Ph = 5$ ;  $\varphi_0 = 0,4$ ;  $B_1 = 1,0$ ;  $B_2 = 0,001$ ;  $Re_f = 50$ ;  $\rho_0 = 0,5$ ;  $\rho_2^k = 1,2$ ;  $F_1 = 200$ ;  $F_2 = 100$ ;  $m_0 = 0,4$ ;  $n = 1$

в этот период при относительно малых значениях  $F_1$ ,  $F_2$  и высоких температурах может проходить в один этап (см. рис. 2, *a*). Конечная пористость образца колеблется от 0,25 до 0,35, притом что конечная пористость, обусловленная только различием удельных объемов исходной смеси и продукта,  $m_k = 1 - (1 - m_0)/\rho_2^k = 0,292$ . Таким образом, изменение пористости, вызванное вязким течением суспензии, составляет  $\approx 0,05$ . Локальное разрыхление ведет к снижению теплопередачи из зоны продукта в холодную смесь и, как следствие, к уменьшению скорости горения.

Поджатие образца стабилизирует горение: уменьшается амплитуда, увеличивается частота колебаний, а в некоторых случаях горение переходит в стационарный режим (см. рис. 2, *б*). При горении поджатых образцов в автоколебательном режиме максимальная пористость соответствует области депрессии (рис. 3). Отличия в распределении пористости при горении поджатых и неподжатых образцов обусловлены невозможностью релаксации возникающих во фронте напряжений путем перемещения холодной части поджатых образцов.

Для односкоростной модели со структурными превращениями, обусловленными только образованием более плотного, чем исходная смесь, продукта ( $F_1 = F_2 = 0$ ,  $\rho_2^k > 1$ ), вблизи границы тепловой неустойчивости [3] наблюдаются слабые гармонические колебания скорости горения при однородном распределении пористости в продукте. «Включение» механизма

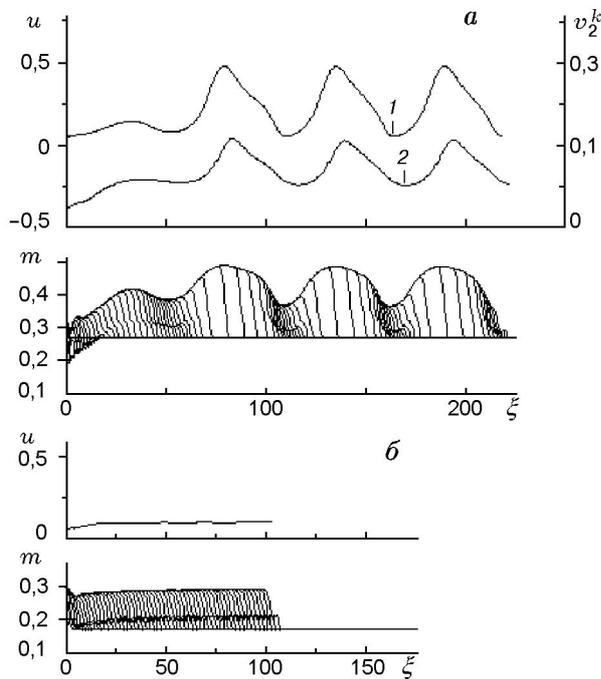


Рис. 4. Стабилизация горения с уменьшением начальной пористости:

значения пористости приведены с интервалом времени  $\Delta\tau = 40$ ;  $\theta_0 = -5,5$ ;  $\beta = 0,1$ ;  $\gamma = 0,112$ ;  $\theta_l = -3,2$ ;  $\zeta = 0,5$ ;  $Ph = 5$ ;  $\varphi_0 = 0,3$ ;  $B_1 = 5,0$ ;  $B_2 = 0,01$ ;  $Re_f = 60$ ;  $\rho_0 = 0,75$ ;  $\rho_2^k = 1,2$ ;  $F_1 = 200$ ;  $F_2 = 210$ ;  $n = 1$ ;  $a - m_0 = 0,27$ , 1 — скорость горения, 2 — скорость к-фазы в точке плавления;  $b - m_0 = 0,17$

вязкой релаксации напряжений ( $F_1 \neq 0$ ,  $F_2 \neq 0$ ) может как стабилизировать горение, переводя его в стационарный режим, так и дестабилизировать, приводя к увеличению амплитуды, релаксационности колебаний скорости горения и неравномерному распределению пористости в продукте. Главным фактором, определяющим режим горения, является соотношение между уплотнением и разрыхлением структуры. Если вещество уплотняется, то горение стабилизируется за счет увеличения теплового потока в исходную смесь. В случае разрыхления возможны и стабилизация, и дестабилизация горения.

Изменение пористости исходной смеси способно как стабилизировать (рис. 4), так и дестабилизировать (рис. 5) горение. Основное влияние на устойчивость фронта оказывает соотношение между конкурирующими процессами: разрыхлением и уплотнением, которые зависят от пористости, перепада давлений и параметров  $F_1$ ,  $F_2$ . При прочих равных условиях с ростом начальной пористости  $m_0$  для  $F_1 > F_2$

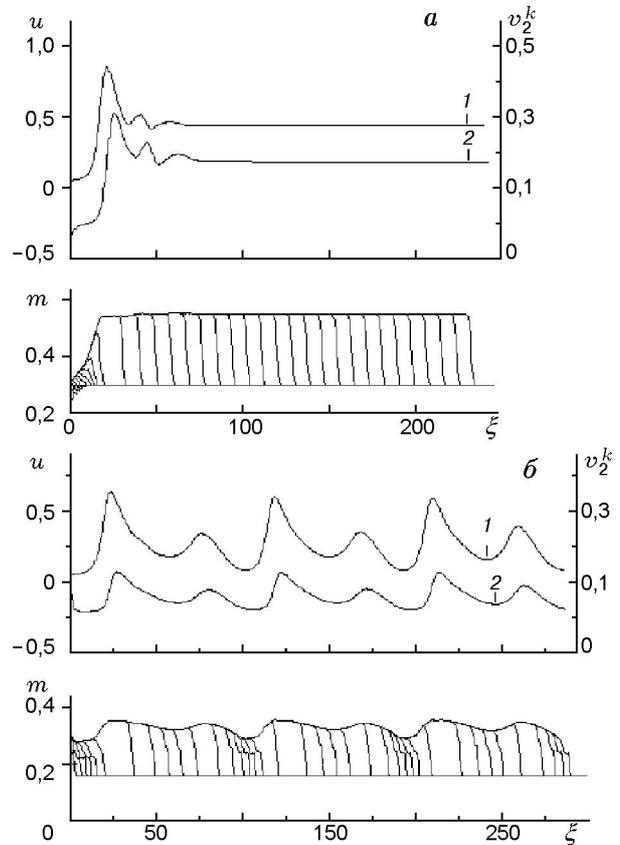


Рис. 5. Стабилизация горения с увеличением начальной пористости:

значения пористости приведены с интервалом времени  $\Delta\tau = 40$ ;  $\theta_0 = -6,4$ ;  $\beta = 0,1$ ;  $\gamma = 0,102$ ;  $\theta_l = -3,4$ ;  $\zeta = 0,6$ ;  $Ph = 5$ ;  $\varphi_0 = 0,36$ ;  $B_1 = 2,5$ ;  $B_2 = 0,001$ ;  $Re_f = 60$ ;  $\rho_0 = 1,0$ ;  $\rho_2^k = 1,1$ ;  $F_1 = 300$ ;  $F_2 = 280$ ;  $n = 1$ ;  $a - m_0 = 0,3$ ;  $b - m_0 = 0,16$ ; 1 — скорость горения, 2 — скорость к-фазы в точке плавления

наблюдается стабилизация фронта (см. рис. 5), при  $F_1 < F_2$  — дестабилизация (см. рис. 4). Физический смысл этого результата состоит в следующем.

В случае  $F_1 > F_2$  с ростом  $m_0$  уменьшается разрыхляющее действие фильтрующегося в порах газа, которое зависит от пористости и силы межфазного трения, определяемой в основном вязкостью газа. Коэффициент фильтрации в уравнении (27) пропорционален выражению  $m^2/(1-m)^2$ . Уменьшение начальной пористости от 0,4 до 0,15 вызывает уменьшение коэффициента фильтрации в 14 раз. Другим параметром, характеризующим фильтрационные свойства, является фильтрационное число Пекле  $Re_f$ . Однако его влияние менее эффективно, чем изменение начальной пористости. С ростом начальной пористости увеличи-

вается относительное действие поверхностных сил, препятствующих разрыхлению. Наиболее заметно это проявляется в период вспышки, когда уплотнение ограничивает рост пористости. Действие такого механизма, ограничивающего структурные колебания, с увеличением начальной пористости становится более эффективным. В результате, уменьшается амплитуда колебаний пористости и скорости фронта и растет частота пульсаций, горение стабилизируется (см. рис. 5).

В случае  $F_1 < F_2$  уплотнение преобладает над разрыхлением. Так как с ростом начальной пористости относительное действие поверхностных сил увеличивается, то более заметно уменьшается пористость и ухудшается проницаемость. Повышение давления газа в порах приводит к разрыхлению структуры. В итоге развиваются пульсации пористости и скорости горения (см. рис. 4). С уменьшением начальной пористости смеси, когда силы уплотнения и разрыхления близки, структурные колебания вырождаются и горение стабилизируется. Причем пористость продукта несколько ниже значения, определяемого собственно химическим превращением (см. рис. 4, б). Таким образом, главным структурным фактором стабилизации (дестабилизации) горения является равенство (неравенство) сил уплотнения и разрыхления.

В рамках сформулированного механизма действия факторов стабилизирующее влияние поджата образца состоит в искусственном уменьшении амплитуды структурных колебаний или, другими словами, в дополнительной компенсации разрыхляющих сил.

Значение средней скорости горения зависит от выбора параметра  $n$  в выражении для коэффициента теплопроводности (15), но в качественном отношении влияние  $m_0$  на устойчивость фронта сохраняется в диапазоне  $0,5 \leq n \leq 4$ . Анализ известных экспериментальных данных свидетельствует, что возникновению колебаний скорости горения и пористости образца способствует уменьшение пористости, т. е. на практике реализуется случай  $F_1 > F_2$ . На рис. 6 для этого случая представлены зависимости средних скоростей горения и движения холодной части образца от начальной пористости. Так как волна горения распространяется по движущемуся веществу, то истинная скорость фронта  $\bar{u}$  для принятой схемы организации горения (см. рис. 1) вычисляется как раз-

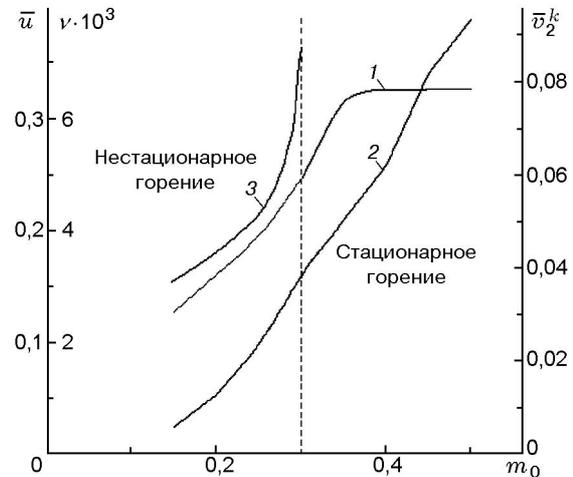


Рис. 6. Зависимость средней скорости горения (1), средней скорости движения к-фазы (2) и частоты колебаний скорости горения (3) от начальной пористости:

$\theta_0 = -6,2$ ;  $\beta = 0,75$ ;  $\gamma = 0,104$ ;  $\theta_l = -2,2$ ;  $\zeta = 0,5$ ;  $Ph = 5$ ;  $\varphi_0 = 0,42$ ;  $B_1 = 1,0$ ;  $B_2 = 0,001$ ;  $Re_f = 3$ ;  $\rho_2^k = 1,08$ ;  $n = 1$ ;  $F_1 = 100$ ;  $F_2 = 70$

ность скорости движения максимума функции тепловыделения в лабораторной системе координат и скорости движения холодной части образца  $v_2^k$ :  $\bar{u} = u - v_2^k$ .

Наряду с начальной пористостью заметно влияет на устойчивость фронта параметр  $\rho_2^k$  — отношение плотностей продукта реакции и исходной смеси. Уменьшение пористости вследствие химического превращения более плотной смеси в менее плотные продукты снижает амплитуду пульсаций скорости горения и пористости. В некоторых случаях (что зависит от значений других параметров) наблюдается вырождение структурных колебаний. В противоположных случаях, когда химическое превращение приводит к увеличению пористости, амплитуда колебаний растет и они становятся релаксационными.

В эксперименте легко варьируемым параметром является давление инертного газа в реакторе (начальное давление  $p_0 \sim \rho_1^0 T_0$ ). Из проведенных расчетов следует, что начальное давление может влиять на характер горения. В частности, с ростом давления увеличивается частота и уменьшается амплитуда пульсаций, и горение стабилизируется (рис. 7). Стабилизация горения с повышением внешнего давления отмечена в экспериментах [24]. Механизм стабилизации аналогичен описанному вы-

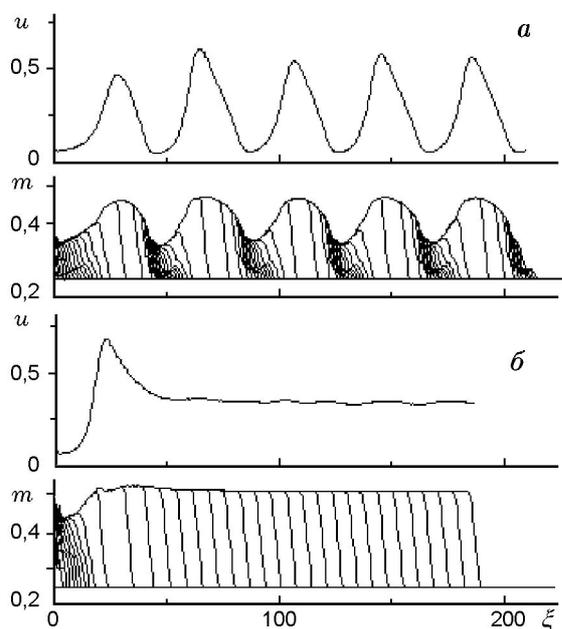


Рис. 7. Влияние внешнего давления на устойчивость горения:

$\Delta\tau = 40$ ;  $\theta_0 = -6,0$ ;  $\beta = 0,1$ ;  $\gamma = 0,106$ ;  $\theta_l = -3,5$ ;  
 $Ph = 5$ ;  $n = 1$ ;  $\varphi_0 = 0,3$ ;  $B_1 = 5$ ;  $B_2 = 0,01$ ;  $\zeta = 0,6$ ;  
 $Re_f = 20$ ;  $\rho_2^k = 1,2$ ;  $m_0 = 0,25$ ;  $F_1 = 200$ ;  $F_2 = 160$ ;  
 а —  $\rho_0 = 0,5$ ; б —  $\rho_0 = 1,5$

ше для рис. 5 и состоит в уменьшении пульсаций структуры при усилении разрыхляющего действия газа.

Влияние параметров фазового перехода, проходящего в режиме Стефана, на автоколебательное горение гетерогенных систем с изменяющимися структурными характеристиками носит тепловой характер. Имеется качественное соответствие с результатами по устойчивости горения безгазовых гомогенных систем, претерпевающих фазовое превращение [23, 25]. Уменьшение числа фазового перехода  $Ph$  (теплоты плавления) на 20 % приводит к стабилизации фронта и увеличению скорости горения на 55 % (параметры задачи соответствуют условиям рис. 7 при  $\rho_0 = 0,75$  и  $Re_f = 60$ ). Повышение температуры фазового перехода также приводит к стабилизации горения. В отличие от фазового перехода межфазный теплообмен, определяемый параметрами  $B_1$  и  $B_2$ , не оказывает заметного влияния на локальную скорость и режим горения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кратко перечислим главные результаты

проведенного исследования. Структурные превращения существенно влияют на характер горения и способны стабилизировать либо дестабилизировать горение. Основными структурными параметрами, эффективно влияющими на устойчивость волны горения, которые можно варьировать в экспериментах, являются начальная пористость, размеры частиц и давление. Влияние структурных превращений на устойчивость фронта заключается в изменении «несогласованности» процессов тепловыделения в зоне реакции и теплопередачи от продуктов горения в холодную смесь, которая является причиной пульсационного распространения фронта [5]. С одной стороны, структурные изменения могут вызвать или погасить колебания температуры и скорости горения. С другой стороны, указанная «несогласованность» тепловых процессов приводит к структурным колебаниям. Тем самым структурные колебания могут быть как следствием, так и причиной автоколебательного горения.

## 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. Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7, № 1. С. 19–28.
3. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г. и др. Автоколебательное распространение фронта горения в гетерогенных конденсированных средах // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 5. С. 613–626.
4. Алдушин А. П., Хайкин Б. И. Влияние теплофизических характеристик на устойчивость стационарного горения безгазовых систем // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 1. С. 128–130.
5. Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Теория волн горения в гомогенных средах. Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 1992.
6. Shkadinsky K. G., Shkadinskaya G. V., Matkowsky B. J., and Volpert V. A. Self-compaction or expansion in combustion synthesis of porous materials // Combust. Sci. Technol. 1992. V. 88. P. 271–292.
7. Смоляков В. К. Модели горения СВС-систем, учитывающие макроструктурные превращения // Инж.-физ. журн. 1993. Т. 65, № 4. С. 485–489.

8. **Филоненко А. К.** Нестационарные явления при горении гетерогенных систем, образующих конденсированные продукты // Процессы горения в химической технологии и металлургии / Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка, 1975. С. 258–273.
9. **Смоляков В. К.** О структурной механике вещества в волне самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физ. мезомеханика. 1999. Т. 2, № 3. С. 59–74.
10. **Скорород В. В.** Реологические основы теории спекания. Киев: Наук. думка, 1972.
11. **Математическая теория горения и взрыва** / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980.
12. **Хапсель Дж., Бреннер Г.** Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976.
13. **Кристенсен Р.** Введение в механику композиций. М.: Мир, 1982.
14. **Чудновский А. Ф.** Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М.: Физматгиз, 1962.
15. **Лыков А. В.** Теплообмен. М.: Энергия, 1978.
16. **Нигматулин Р. И.** Динамика многофазных сред. М.: Мир, 1987. Т. 1.
17. **Гольштик М. А.** Процессы переноса в зернистом слое. Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1984.
18. **Смоляков В. К.** Макроструктурные превращения в процессах безгазового горения // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 3. С. 55–61.
19. **Merzhanov A. G.** Regularities and mechanism of combustion of pyrotechnic titanium-boron mixtures // Fourth Symp. on Chem. Problems Connected with the Stability of Explos., Molle, Sweden, May 31 — June 2, 1976. P. 381–401.
20. **Найбороденко Ю. С., Касацкий Н. Г., Лавренчук Г. В. и др.** Влияние термической обработки в вакууме на горение безгазовых систем // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черноголовка, 1980. С. 74–77.
21. **Шербаков В. А., Мержанов А. Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез металлокерамического пеноматериала // Докл. АН. 1997. Т. 354, № 3. С. 346–349.
22. **Пейре Р., Тейлор Т. Д.** Вычислительные методы в задачах механики жидкости. Л.: Гидрометеиздат, 1986.
23. **Прокофьев В. Г., Смоляков В. К.** Нестационарные режимы горения безгазовых систем с легкоплавким инертным компонентом // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 2. С. 21–25.
24. **Шкиро В. М., Нерсисян Г. А., Боровинская И. П.** Исследование закономерностей горения смесей тантала с углеродом // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 4. С. 58–64.
25. **Алдушин А. П., Вольперт В. А., Филипенко В. П.** Влияние плавления реагентов на устойчивость горения безгазовых систем // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 4. С. 35–41.

*Поступила в редакцию 20/III 2002 г.*