

ОЧАГОВОЕ ГОРЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ. ТЕПЛОВАЯ ПЕРКОЛЯЦИЯ

С. А. Рашковский

Институт проблем механики РАН, 117526 Москва, rash@hotbox.ru

Рассмотрена модель горения гетерогенных конденсированных смесей, содержащих химически активные частицы, разделенные инертным теплопроводящим веществом. Подробно исследовано распространение реакции по одномерной периодической системе точечных очагов, соединенных инертными тепловыми мостиками. Определена зависимость скорости горения от основных параметров системы, исследована устойчивость стационарного режима горения. Показано, что существует область параметров, в которой процесс распространения реакции неустойчивый. Исследовано горение системы в области неустойчивости. Показано, что при уменьшении адиабатической температуры системы процесс распространения реакции многократно теряет устойчивость, при этом существующий нестационарный режим сменяется новым, более сложным, и смена режимов в рассматриваемых системах всегда происходит в виде бифуркации удвоения периода. Начиная с некоторого значения адиабатической температуры системы процесс распространения реакции становится стохастическим. В рассмотренных системах существует предельное значение адиабатической температуры, ниже которого самостоятельное распространение реакции в системе невозможно.

Ключевые слова: термитные системы, конденсированные смеси, очаговое горение, неустойчивость, бифуркации.

ВВЕДЕНИЕ

Существует широкий класс гетерогенных конденсированных смесей (ГКС), способных к самостоятельному горению и содержащих химически активные частицы, либо спрессованные, либо распределенные внутри инертного связующего. В таких системах химическая реакция может протекать не во всем объеме системы, а только в пределах дискретных областей, которые в общем случае отделены друг от друга химически инертными, но теплопроводящими слоями.

Модели, рассмотренные в этой работе, относятся в первую очередь к ГКС, способным к безгазовому горению (СВС-системам). Вместе с тем они отражают и некоторые свойства других классов ГКС, например, смесевых твердых ракетных топлив, в которых дисперсные компоненты могут начинать разлагаться еще до выхода на поверхность горения.

Горение таких ГКС во многом отличается от горения гомогенных конденсированных систем. Если в гомогенных конденсированных системах при определенных условиях воз-

можно непрерывное распространение реакции, а нестационарные (пульсирующие) режимы горения являются лишь проявлением термодинамической неустойчивости стационарного процесса, то в ГКС, в силу их внутренней неоднородности, горение всегда реализуется в очагово-пульсационном режиме и связано с последовательным сгоранием отдельных очагов [1–11]. При этом наблюдаются заметные колебания как локальной скорости горения, так и светимости зоны, разделяющей прореагировавшую часть системы от непрореагировавшей. Более того, пределы распространения реакции в таких ГКС связаны в первую очередь не с кинетическими характеристиками очагов, а с их концентрацией в объеме ГКС. В частности, существуют вполне определенные концентрационные пределы распространения реакции в этих ГКС [12, 13].

Рассмотрим схему очагового распространения реакции в конденсированных средах. Пусть имеется система очагов — источников энерговыделения, внутри которых возможно протекание химической реакции. Будем считать, что эти очаги связаны между собой инертными теплопроводящими элементами, основная роль которых заключается в передаче тепла от воспламенившихся очагов к

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 03-03-32399).

еще не воспламенившимся. Такие системы существенно отличаются от обычных конденсированных систем, рассматриваемых в теории горения [2, 14]. В обычных конденсированных системах в каждом бесконечно малом элементе возможно протекание химической реакции. Выделившееся при этом тепло передается к соседнему элементу системы за счет теплопроводности, благодаря чему поддерживается непрерывное распространение реакции. В ГКС источники энерговыделения являются дискретными, а передача тепла от одних источников к другим происходит вследствие теплопроводности по химически инертным мостикам, что обуславливает возможность непрерывного (с макроскопической точки зрения) горения. Отметим, что теплопроводящие элементы, обеспечивающие передачу тепла от одних источников энерговыделения к другим, необязательно должны быть сплошной средой, а процесс теплопередачи необязательно связан с теплопроводностью. В работах [4–11, 15–18] рассмотрено распространение реакции по системе, состоящей из параллельных пластин, в которых возможно протекание самоподдерживающейся химической реакции (СВС-системы). Между соседними пластинами существовали зазоры, практически исключающие кондуктивный механизм передачи тепла от одной пластины к другой. В этой системе роль очагов играют химически активные пластины, а инертные теплопроводящие связи между пластинами возникают вследствие лучистого теплообмена между сгоревшей пластиной и соседней, несгоревшей, через зазор между ними.

В настоящей работе рассмотрены системы, между очагами которых существуют только кондуктивные тепловые связи.

В общем случае можно выделить две обобщенные модели систем, состоящих из химически активных очагов и инертных связей между ними.

1. Система состоит из химически активных очагов, распределенных в непрерывной инертной теплопроводящей среде — связующем (рис. 1, *a*). Такую систему можно получить, например, замешивая химически активные частицы в инертном связующем, не вступающем в реакцию с самими частицами. Впервые такая модель рассматривалась в работах [19, 20] применительно к пиротехническим составам.

2. Химически активные очаги связаны

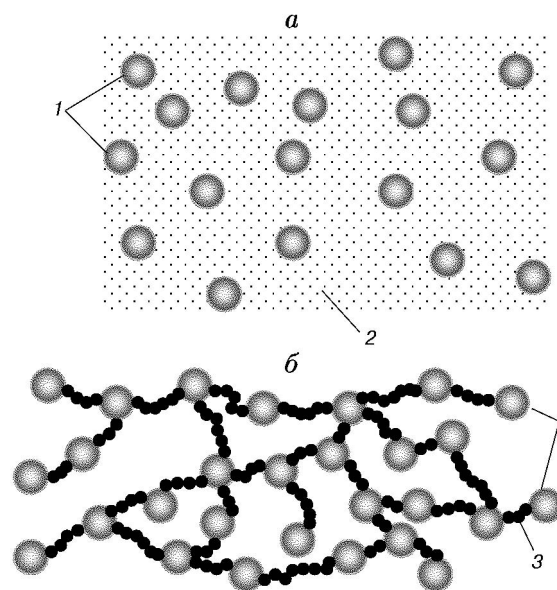


Рис. 1. Схемы ГКС с химически активными частицами в инертной теплопроводящей среде (*a*) и с инертными тепловыми связями (*b*):

1 — активные частицы, 2 — инертное связующее, 3 — инертные частицы

между собой инертными тепловыми мостиками. При этом другие каналы передачи тепла рассматриваться не будут, хотя такая система изначально является пористой и в ней существенную роль может играть передача тепла между очагами за счет излучения. Физически такая система получается, например, прессованием смеси химически активных и химически инертных частиц; в этом случае роль тепловых мостиков выполняют химически инертные частицы, разделяющие активные частицы системы. Эту схему можно представить в виде графа, вершинами которого являются источники тепла, а ветвями — тепловые мостики (рис. 1, *b*). В этом случае граф описывается коэффициентами связности $\lambda_{i,j}$, численно равными коэффициентам теплопроводности теплового мостика, соединяющего химически активные частицы с номерами i, j . Если эти частицы между собой не связаны, $\lambda_{i,j} = 0$.

Режимы горения, соответствующие этим схемам, могут быть названы перколяционным горением или тепловой перколяцией.

Далее будет подробно рассмотрено распространение реакции по одномерной системе очагов, соединенных инертными теплопроводящими элементами, которая соответствует одновременно обеим схемам (см. рис. 1). С мате-

матической точки зрения такая задача эквивалентна задаче о последовательном воспламенении системы параллельных химически активных пластин, разделенных инертными пластинами.

Слоевые одномерные системы («сэндвичи») как модели реальных ГКС численно исследовались, например, в работе [21], однако большое количество параметров (геометрических, теплофизических и кинетических), входящих в задачу, не позволяет в общем случае получить наглядный результат, в частности, относящийся к нестационарным режимам горения.

Предельным и наиболее простым случаем ГКС являются системы с точечными источниками (применительно к слоевым системам — поверхностными источниками), обладающими конечным энерговыделением. Такие системы характеризуются минимальным набором физических параметров и вместе с тем очень сложным поведением, свойственным реальным системам.

ОДНОМЕРНАЯ СИСТЕМА

Рассмотрим подробнее распространение реакции в одномерной системе с точечными источниками. Такую систему можно представить как цепочку, состоящую из точечных очагов, соединенных линейными теплопроводящими элементами.

Пусть x_i — координаты очагов, Q_i — количество тепла, выделяющегося при сгорании очага ($i = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$), отнесенное к площади поперечного сечения линейного теплопроводящего элемента.

Будем считать, что воспламенение и сгорание очага x_i происходят мгновенно, как только температура $T(t, x_i)$ достигает заданного значения T_{ign} . Тем самым кинетика процесса максимально упрощается и сводится к заданию температуры воспламенения очага T_{ign} .

Задача описывается одномерным уравнением теплопроводности с источниками. Так как это уравнение является линейным, температуру в любой точке x системы в момент времени t можно представить в виде суммы

$$T(t, x) = T_{in} + \sum_{i(t)} \Delta T_i(t - t_i, x - x_i), \quad (1)$$

где T_{in} — начальная температура системы; t_i — момент воспламенения i -го очага, находящегося в точке x_i ; $\Delta T_i(t, x)$ — температура

в точке x в момент времени t , обусловленная тепловыделением одиночного точечного источника, находящегося в точке $x = 0$ и воспламенившегося в момент времени $t = 0$. Суммирование в выражении (1) проводится по всем источникам i , воспламенившимся к моменту времени t .

Для одномерной задачи функция $\Delta T_i(t, x)$ определяется известным решением

$$\Delta T_i(t, x) = \frac{Q_i}{c\rho} \frac{1}{2\sqrt{\pi\alpha t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\alpha t}\right), \quad (2)$$

где ρ — масса единицы длины линейных теплопроводящих элементов, c — удельная теплоемкость, α — температуропроводность.

Рассмотрим источник, находящийся в точке x_k , не воспламенившийся к моменту времени t . Температура, созданная в точке x_k в момент времени t за счет тепловыделения всех источников $i \neq k$, воспламенившихся к моменту t , равна

$$T(t, x_k) - T_{in} = \frac{1}{2c\rho\sqrt{\pi\alpha}} \sum_{i(t)} \frac{Q_i}{\sqrt{t - t_i}} \times \exp\left(-\frac{(x_k - x_i)^2}{4\alpha(t - t_i)}\right). \quad (3)$$

При последовательном распространении реакции по очагам очаг i воспламеняется только после того, как воспламенился очаг $i - 1$. В этом случае выражение (3) принимает вид

$$T(t, x_k) - T_{in} = \frac{1}{2c\rho\sqrt{\pi\alpha}} \sum_{i=-\infty}^{m(t)} \frac{Q_i}{\sqrt{t - t_i}} \times \exp\left(-\frac{(x_k - x_i)^2}{4\alpha(t - t_i)}\right), \quad (4)$$

где $m(t)$ — номер последнего очага, воспламенившегося к моменту времени t . Здесь для простоты начальные условия отнесены к $-\infty$, чтобы исключить их влияние на рассматриваемый процесс.

В дальнейшем считается, что температура воспламенения T_{ign} одинакова для всех очагов.

Таким образом, момент t_k воспламенения очага x_k определяется решением алгебраического уравнения

$$T_{ign} - T_{in} = \frac{1}{2c\rho\sqrt{\pi\alpha}} \sum_{i=-\infty}^{k-1} \frac{Q_i}{\sqrt{t_k - t_i}} \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{(x_k - x_i)^2}{4\alpha(t_k - t_i)}\right). \quad (5)$$

Вообще говоря, уравнение (5) может иметь множество решений, однако в качестве момента воспламенения должно быть взято минимальное из всех возможных решений значение t_k .

В дальнейшем будем рассматривать распространение реакции в системе равномерно распределенных одинаковых очагов, когда $x_k = l_0 k$ и $Q_k = Q_0$ для всех k . Здесь l_0 — расстояние между соседними очагами. В этом случае уравнение (5) принимает вид

$$T_{ign} - T_{in} = \frac{Q_0}{2c\rho\sqrt{\pi\alpha}} \sum_{i=-\infty}^{k-1} \frac{1}{\sqrt{t_k - t_i}} \times \exp\left(-\frac{(k-i)^2 l_0^2}{4\alpha(t_k - t_i)}\right). \quad (6)$$

Введем безразмерные параметры

$$s = t\left(\frac{\alpha}{l_0^2}\right), \quad \theta = \frac{T - T_{in}}{T_{ad} - T_{in}}, \quad \varepsilon = \frac{T_{ign} - T_{in}}{T_{ad} - T_{in}},$$

где $T_{ad} - T_{in} = \frac{Q_0}{\rho c l_0}$, T_{ad} — адиабатическая температура. В безразмерных переменных температура в точке источника k определяется выражением

$$2\sqrt{\pi}\theta(s, k) = \sum_{i=-\infty}^{m(s)} \frac{1}{\sqrt{s - s_i}} \exp\left(-\frac{(k-i)^2}{4(s - s_i)}\right), \quad (7)$$

а момент воспламенения очага k соответствует минимальному значению всех решений s_k уравнения

$$2\sqrt{\pi}\varepsilon = \sum_{i=-\infty}^{k-1} \frac{1}{\sqrt{s_k - s_i}} \exp\left(-\frac{(k-i)^2}{4(s_k - s_i)}\right) \quad (8)$$

при заданных s_i ($i < k$).

Уравнения (7) и (8) являются основными для изучаемой модели распространения реакции в одномерной системе точечных очагов, когда определяющий механизм передачи энергии — тепловая перколяция. Рассматриваемая задача является однопараметрической: все решения системы зависят от единственного параметра ε — безразмерной температуры воспламенения очагов.

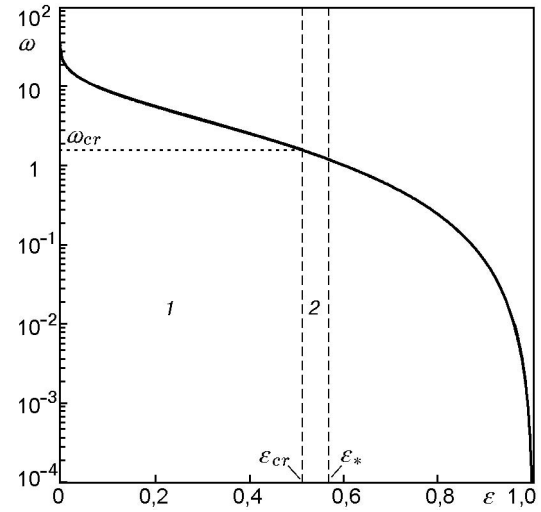


Рис. 2. Зависимость безразмерной скорости распространения реакции от безразмерной температуры воспламенения очагов в стационарном процессе:

1 — область устойчивости, 2 — область неустойчивости

Введем период индукции как интервал времени между воспламенениями соседних очагов:

$$\tau_i = s_i - s_{i-1}. \quad (9)$$

Величину, обратную безразмерному периоду индукции, можно рассматривать как безразмерную «скорость распространения реакции» на участке между источниками $i - 1$ и i :

$$\omega_i = 1/\tau_i. \quad (10)$$

СТАЦИОНАРНОЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ РЕАКЦИИ

Для стационарного режима распространения реакции по одномерной системе точечных источников тепловыделения период индукции и, следовательно, средняя скорость реакции одинаковы для всех источников, т. е. $\tau_i = \tau$ и $\omega_i = \omega = 1/\tau$ для всех i . В этом случае с точностью до несущественного слагаемого $s_k = \tau k$, а уравнение (8) после простых преобразований принимает вид

$$2\sqrt{\pi}\varepsilon = \sqrt{\omega} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{k}} \exp\left(-\frac{\omega k}{4}\right). \quad (11)$$

Решением уравнения (11) является зависимость $\omega(\varepsilon)$ (рис. 2). Все решения уравнения

(11) соответствуют области безразмерных температур $\varepsilon < 1$, где адиабатическая температура системы больше температуры воспламенения источников. В области $\varepsilon > 1$, как и следовало ожидать, уравнение (11) не имеет действительных решений. В пределе $\varepsilon \rightarrow 0$ в правой части уравнения (11) существенным оказывается только первый член ряда. Таким образом, асимптотическое решение уравнения (11) при $\varepsilon \rightarrow 0$ имеет вид $2\sqrt{\pi\varepsilon} = \omega^{1/2} \exp(-\omega/4)$.

Представляет интерес зависимость температуры от времени в точке нахождения очага вплоть до момента его воспламенения при стационарном распространении реакции в системе.

Проанализируем следующую схему. Пусть очаги принудительно воспламеняются один за другим с одинаковыми интервалами τ , т. е. имеется волна принудительного зажигания очагов, распространяющаяся с постоянной скоростью $\omega = 1/\tau$. Рассмотрим, как при этом изменяется температура в точке нахождения, например, очага $k = 0$. Будем считать, что момент $s = 0$ соответствует моменту зажигания данного очага. В этом случае уравнение (7) принимает вид

$$2\sqrt{\pi}\theta(s, 0) = \sum_{n=m}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{s+n\tau}} \exp\left(-\frac{n^2}{4(s+n\tau)}\right) \quad (12)$$

и описывает изменение температуры в точке нахождения очага $k = 0$ в интервале времени $-m\tau < s < -(m-1)\tau$, т. е. в интервале между воспламенениями очагов $i = -m$ и $i = -(m-1)$, где $m = 1, 2, \dots, s < 0$.

На рис. 3 приведены зависимости безразмерной температуры в точке нахождения очага $k = 0$ от времени при принудительном последовательном зажигании очагов с постоянной скоростью для разных значений безразмерной скорости ω . Видно, что при $\omega > 1,2$ температура в точке нахождения очага монотонно возрастает с течением времени и достигает максимального значения в момент $s = 0$, соответствующий моменту принудительного зажигания очага. Очевидно, достигнутая в этот момент температура может рассматриваться как температура воспламенения очага. В то же время при $\omega < 1,2$ зависимость $\theta(s, 0)$ не монотонная: температура достигает максимального значения раньше, чем происходит принудительное зажигание очага. В этом случае температура

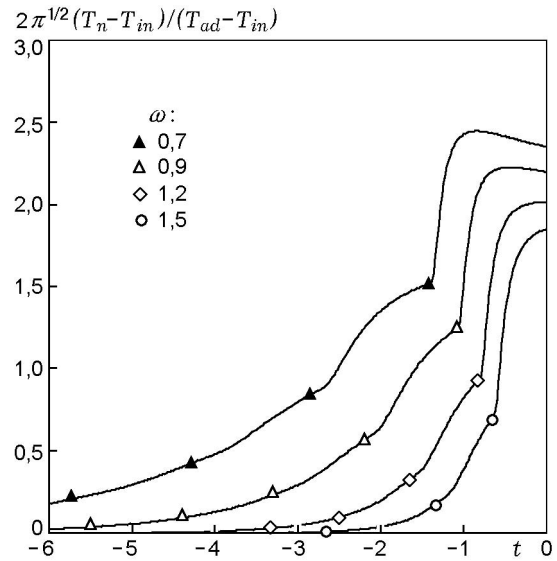


Рис. 3. Зависимости безразмерной температуры в точке нахождения очага от времени при принудительном последовательном зажигании очагов с постоянной скоростью ω :

значками отмечены моменты воспламенения предыдущих очагов

в очаге в момент времени $s = 0$ не может рассматриваться как температура воспламенения очага, так как она уже была достигнута раньше, и очаг должен был самопроизвольно воспламениться при $s < 0$. Это означает, что при $\omega < 1,2$ в системе не существует режима стационарного самоподдерживающегося распространения реакции. Можно сказать, что необходимым (но не достаточным) условием существования стационарного режима самоподдерживающегося распространения реакции в анализируемой системе является положительная производная $\left. \frac{d\theta(s, 0)}{ds} \right|_{s=0}$.

Предельным, очевидно, является случай, когда в момент $s = 0$ температура очага достигает максимального значения, при этом $\left. \frac{d\theta(s, 0)}{ds} \right|_{s=0} = 0$.

Используя уравнение (12) при $m = 1$, получаем

$$2\sqrt{\pi} \left. \frac{d\theta(s, 0)}{ds} \right|_{s=0} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{n\omega}{2} - 1 \right) \left(\frac{\omega}{n} \right)^{3/2} \times \exp\left(-\frac{n\omega}{4}\right) \equiv \zeta_0. \quad (13)$$

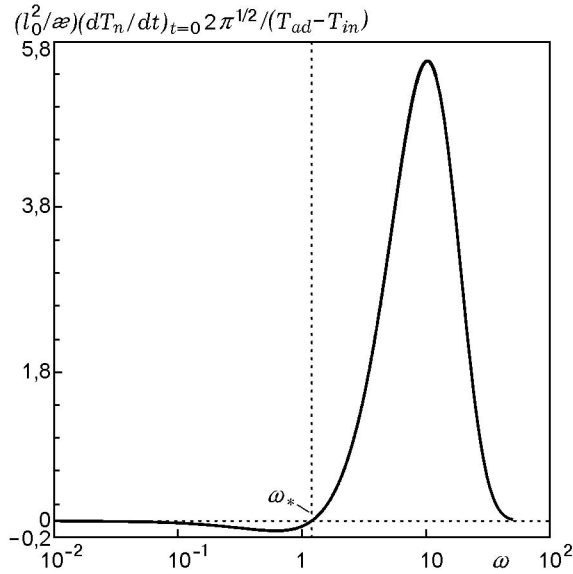


Рис. 4. Зависимость безразмерной производной (13) от безразмерной скорости ω стационарного распространения волны принудительного зажигания очагов

На рис. 4 показана зависимость безразмерной производной (13) от безразмерной скорости ω стационарного распространения волны зажигания очагов. Видно, что при $\omega < 1,2$ производная (13) становится отрицательной, чего не может быть при стационарном самоподдерживающемся распространении реакции по системе точечных очагов.

Таким образом, значение $\omega_* \approx 1,2$ можно рассматривать как нижнюю оценку скорости, при которой еще возможен (пусть даже неустойчивый) режим стационарного самоподдерживающегося распространения реакции в исследуемой системе. На зависимости $\omega(\varepsilon)$ (см. рис. 2) этой скорости соответствует значение $\varepsilon_* = 0,568$, которое можно рассматривать как верхнюю оценку критического значения параметра ε , ограничивающего область существования стационарного режима самоподдерживающегося распространения реакции. При $\varepsilon > \varepsilon_*$ стационарное распространение реакции невозможно ни при каких условиях; эта часть кривой является формальным решением уравнения (11) и не соответствует какому-либо физическому процессу.

УСТОЙЧИВОСТЬ СТАЦИОНАРНОГО РЕЖИМА РАСПРОСТРАНЕНИЯ РЕАКЦИИ

В области $\varepsilon < \varepsilon_*$ могут существовать

неустойчивые стационарные режимы распространения реакции по одномерной системе точечных источников энерговыделения. Рассмотрим линейную устойчивость стационарного режима самоподдерживающегося распространения реакции. При нестационарном распространении реакции моменты последовательного воспламенения очагов определяются решением общего уравнения (8). Будем считать, что все очаги с номерами $k < n$ воспламенялись с равными промежутками τ , так что моменты воспламенения этих очагов определяются соотношением

$$s_k = s_k^0 \equiv \tau k. \quad (14)$$

Другими словами, до очага с номером $k = n$ реакция распространялась с постоянной скоростью, определяемой решением уравнения (11). В момент воспламенения очага $k = n$ возникает возмущение, которое приводит к изменению интервала τ_n : $\tau_n = \tau + \Delta_n$, где Δ_n — начальное возмущение. В результате все последующие интервалы времени между воспламенением соседних очагов будут отличаться от стационарного значения τ .

Таким образом, при $k \geq n$ моменты воспламенения очага с номером k определяются соотношением

$$s_k = s_k^0 + \Delta_k \equiv \tau k + \Delta_k, \quad (15)$$

где Δ_k — отклонение от стационарного значения.

Подставляя соотношения (14), (15) в уравнение (8), получаем

$$2\sqrt{\pi\varepsilon} = \sum_{i=-\infty}^{n-1} \frac{1}{\sqrt{(k-i)\tau + \Delta_k}} \times \exp\left(-\frac{(k-i)^2}{4((k-i)\tau + \Delta_k)}\right) + \sum_{i=n}^{k-1} \frac{1}{\sqrt{(k-i)\tau + \Delta_k - \Delta_i}} \times \exp\left(-\frac{(k-i)^2}{4((k-i)\tau + \Delta_k - \Delta_i)}\right). \quad (16)$$

Считая возмущения Δ_k малыми, удовлетворяющими условиям $\Delta_k \ll \tau k$, разложим уравнение (16) в ряд по Δ_k , ограничиваясь линейными членами. После простых преобразований получаем

$$\begin{aligned} \Delta_k \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{i\omega}{2} - 1 \right) i^{-3/2} \exp \left(- \frac{i\omega}{4} \right) = \\ = \sum_{i=n}^{k-1} \Delta_i \left(\frac{(k-i)\omega}{2} - 1 \right) (k-i)^{-3/2} \times \\ \times \exp \left(- \frac{(k-i)\omega}{4} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

С учетом безразмерной производной (13) уравнение (17) представим в виде

$$\Delta_k 2\zeta_0 = \sum_{i=1}^k \Delta_{k-i} \left(\frac{i\omega}{2} - 1 \right) \left(\frac{\omega}{i} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{i\omega}{4} \right). \quad (18)$$

Здесь без потери общности принято $n = 0$.

Уравнения (17), (18) можно рассматривать как рекуррентные соотношения, позволяющие последовательно определять значения параметра Δ_k для $k = n+1, n+2, \dots$, если задано начальное возмущение Δ_n . В силу линейности уравнений (17), (18) можно рассматривать Δ_k как отношение текущего возмущения к начальному. В этом случае начальным условием будет $\Delta_n = 1$.

Уравнение (18) описывает развитие возмущений в рассматриваемой системе в линейном приближении. В отличие от обычных уравнений теории линейной устойчивости уравнение (18) не является дифференциальным и определяет зависимость $\Delta_k(k)$.

Решение уравнения (18) будем искать в виде

$$\Delta_k = (-1)^k a^k, \quad a > 0, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad (19)$$

где действительное число a — инкремент роста возмущений. Если $a < 1$, возмущения с течением времени (с ростом k) убывают и стационарный режим распространения реакции в рассматриваемой системе является устойчивым к малым возмущениям. Если $a > 1$, возмущения с течением времени неограниченно растут и стационарный режим неустойчивый.

Подставляя (19) в (18), получаем характеристическое уравнение

$$2\zeta_0 = \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i a^{-i} \left(\frac{i\omega}{2} - 1 \right) \left(\frac{\omega}{i} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{i\omega}{4} \right). \quad (20)$$

Здесь верхний предел в сумме заменен бесконечностью. Это связано, во-первых, с тем, что

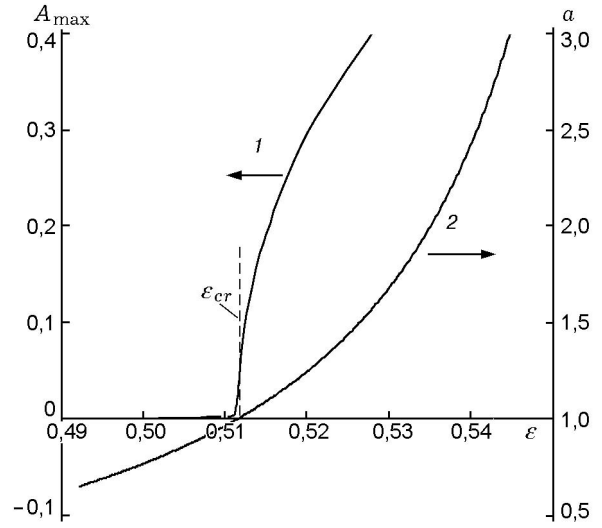


Рис. 5. Зависимости относительной амплитуды скорости распространения фронта реакции (линия 1) и инкремента a (линия 2) от безразмерной температуры воспламенения очагов ε

при анализе устойчивости интерес представляет именно асимптотическое поведение решения уравнения (18) при $k \gg 1$, а во-вторых, с тем, что слагаемые в правой части экспоненциально убывают с ростом номера i и сумма быстро сходится к своему асимптотическому значению.

На рис. 5 линией 2 показана зависимость инкремента a от безразмерной температуры воспламенения ε , полученная решением уравнений (20), (13), (11). Эта линия пересекает уровень $a = 1$ в точке $\varepsilon = \varepsilon_{cr} \approx 0,5115$. При $\varepsilon < \varepsilon_{cr}$ стационарный режим распространения реакции в рассматриваемой системе является устойчивым. При $\varepsilon > \varepsilon_{cr}$ стационарный режим оказывается неустойчивым и сменяется более сложными нестационарными режимами распространения реакции. Критической безразмерной температуре воспламенения ε_{cr} соответствует критическое значение безразмерной скорости стационарного распространения реакции $\omega_{cr} \approx 1,573$ (см. рис. 2). Устойчивых стационарных процессов распространения реакции со скоростями $\omega < \omega_{cr}$ в рассматриваемой системе не существует.

Граница устойчивости стационарного режима распространения реакции показана на рис. 2.

НЕСТАЦИОНАРНОЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ РЕАКЦИИ

В области неустойчивого распростране-

ния реакции в рассматриваемой одномерной системе моменты последовательного воспламенения очагов определяются решением общего уравнения (8). Расчет нестационарного распространения реакции по одномерной системе одинаковых точечных источников проводился следующим образом. Предварительно создавалось начальное температурное поле, имитирующее процесс зажигания системы. Для этого принудительно с равными промежутками τ_{in} проводилось последовательное «зажигание» некоторого количества (N_{in}) очагов. После этого система эволюционировала в соответствии с уравнением (8), из которого последовательно находили моменты воспламенения очагов начиная с $k = N_{in} + 1$. Число N_{in} варьировалось в широких пределах. Расчетами для разных значений N_{in} установлено, что при $N_{in} \geq 1000$ результаты не зависят от конкретного значения N_{in} .

Анализ показал, что в области устойчивости стационарного режима, т. е. при $\varepsilon < \varepsilon_{cr}$, интервалы между последовательными воспламенениями очагов быстро достигают своего стационарного значения, соответствующего решению уравнения (11).

Когда безразмерная температура воспламенения ε становится несколько больше критического значения ε_{cr} , интервалы между воспламенениями соседних очагов не выходят на постоянный уровень, а колеблются вокруг решения уравнения (11). Для разных значений ε зависимость локальной скорости реакции (10) от номера очага показана на рис. 6. Здесь нулевым считается очаг $k = N_{in} + 1$. Для значений ε , мало отличающихся от ε_{cr} , эти зависимости периодические, а их амплитуды зависят от ε . На рис. 5 показана зависимость амплитуды колебаний локальной скорости реакции (A_{max}) от параметра ε вблизи границы устойчивости стационарного режима. Видно, что при $\varepsilon < \varepsilon_{cr}$ можно считать $A_{max} = 0$, в то время как в области неустойчивости ($\varepsilon > \varepsilon_{cr}$) амплитуда растет: $A_{max} \sim \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{cr}}$.

Следует заметить, что в докритической области ($\varepsilon < \varepsilon_{cr}$) также существуют небольшие незатухающие колебания локальной скорости реакции. Это проявляется в виде модуляции скорости, хорошо заметной на рис. 6, а. На рис. 5 видно, что в области линейной устойчивости ($\varepsilon \leq \varepsilon_{cr}$) амплитуда колебаний A_{max} не равна строго нулю, хотя и принимает очень малые значения. Как показал анализ, это эффект второго порядка, который не может быть по-

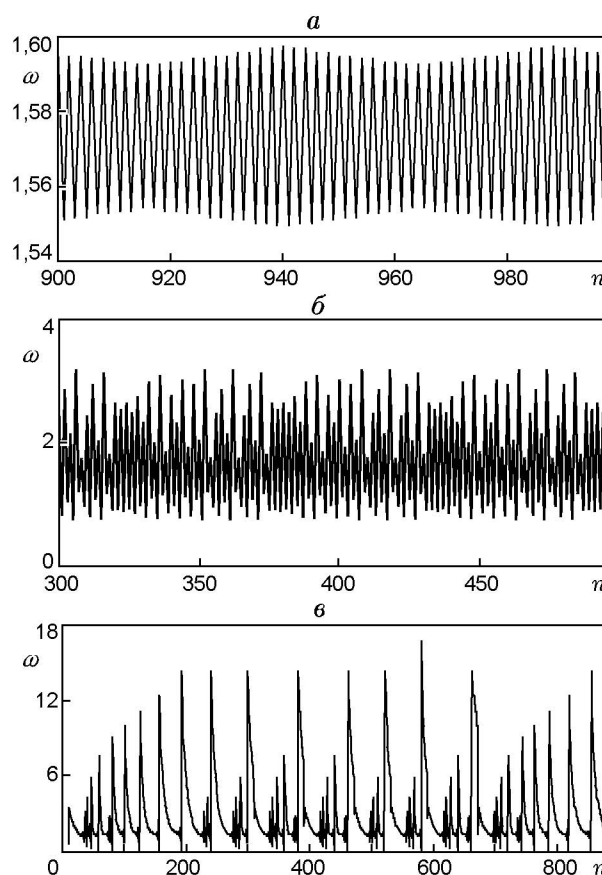


Рис. 6. Скорость распространения реакции в зависимости от дискретного времени для разных значений ε :

а — $\varepsilon = 0,5115$; б — $\varepsilon = 0,535$; в — $\varepsilon = 0,54$

лучен в рамках рассмотренной выше линейной устойчивости системы. Таким образом, система теряет устойчивость несколько раньше, чем предсказывает линейная теория устойчивости.

Увеличение параметра ε ведет к усложнению зависимости локальной скорости реакции от номера очага: скорость меняется от простых гармонических колебаний до хаотических. Из рис. 6, б, в видно, что уже при $\varepsilon \approx 0,535$ локальная скорость ω колеблется хаотически, а при $\varepsilon \approx 0,54$ изменения скорости имеют характер нелинейных колебаний в динамических системах.

Следует отметить, что при $\varepsilon > 0,535$ реализовать режим самораспространяющегося фронта реакции невозможно. Так, при $\varepsilon \approx 0,54$ (см. рис. 6, в) процесс после некоторого числа колебаний прекращается. Это говорит о том, что критическое значение, при котором еще возможно самостоятельное распростране-

ние (даже нестационарное) волны воспламенения по одномерной системе точечных очагов, существенно меньше полученного выше значения $\varepsilon_* \approx 0,568$. Анализ показал, что при $\varepsilon > 0,535$ температура в точке расположения одного из очередных источников никогда не достигает температуры воспламенения, что ведет к падению температуры в последующих очагах и к прекращению процесса.

Чем выше значение параметра ε , тем труднее создать процесс, продолжающийся неограниченное время. Так, для создания незагорающего процесса при $\varepsilon > 0,53$ необходимо очень медленно включать начальные источники, т. е. создавать большие интервалы τ_{in} между ними. Чем больше сверхкритическое значение ε , тем больше должны быть эти интервалы. Увеличение τ_{in} ведет к созданию некоторого начального температурного фона для последующего процесса, что способствует его стабилизации. После этого процесс может длиться неограниченно долго, хотя и будет нестационарным.

Чем больше сверхкритическое значение ε , тем больше диапазон амплитуды колебаний локальной скорости ω : при распространении реакции возникают как очень большие скорости (малые интервалы τ_i), так и очень малые (большие интервалы τ_i).

Представляет также интерес рассмотреть, как меняются интервалы τ_i между последовательными воспламенениями очагов в процессе реакции для разных значений параметра ε . Эти зависимости представлены на рис. 7. Отметим, что зависимости дискретные: они состоят из отдельных точек и определены только при целых значениях номера очага i . Здесь нулевым ($i = 0$) также считается очаг $k = N_{in} + 1$.

При $\varepsilon < \varepsilon_{cr}$ зависимость $\tau_i(i)$ монотонная (рис. 7, а) и значение τ_i быстро выходит на стационарный уровень, соответствующий решению уравнения (11). С увеличением ε до значений, незначительно превышающих ε_{cr} , стационарное решение теряет устойчивость. В результате возникают колебания интервала τ_i от одного очага к другому. При этом интервал τ_i принимает одно из двух дискретных значений, которые соответствуют двум ветвям зависимости $\tau_i(i)$ (рис. 7, б). При распространении реакции значение τ_i поочередно перескакивает с верхней ветви зависимости $\tau_i(i)$ на нижнюю, и наоборот; перескок происходит на каждом очаге. Начиная с некоторого очага, но-

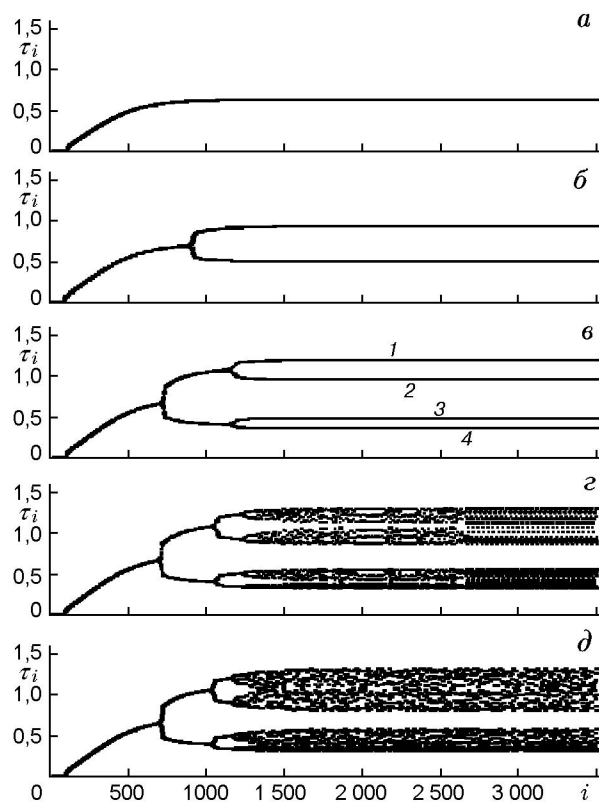


Рис. 7. Изменение интервалов τ_i между последовательным воспламенением очагов в процессе распространения реакции для разных значений параметра ε :

а — $\varepsilon = 0,511$; б — $\varepsilon = 0,52$; в — $\varepsilon = 0,533$; г — $\varepsilon = 0,5345$; д — $\varepsilon = 0,53495$

мер которого зависит от ε , процесс становится установившимся, хотя и нестационарным, и может длиться неограниченно долго. С ростом ε ветви зависимости $\tau_i(i)$ все больше расходятся и интервалы между воспламенениями двух соседних очагов все больше отличаются друг от друга.

При дальнейшем увеличении параметра ε до значений $\varepsilon \approx 0,53$ этот процесс также теряет устойчивость и превращается в более сложный нестационарный процесс, при котором каждая из двух ветвей зависимости $\tau_i(i)$ теряет устойчивость и раздваивается. Анализируя процесс при $\varepsilon \approx 0,53$ с увеличенным временным разрешением, мы обнаружили, что после $i \approx 1760$ верхняя ветвь зависимости $\tau_i(i)$ начинает «медленно раскачиваться»: верхнее значение интервалов τ_i периодически меняется вокруг некоторого среднего значения. Это характеризует возникновение неустойчивости про-

цесса с двумя ветвями. С увеличением параметра ε неустойчивость проявляется все больше, и при $\varepsilon = 0,533$ зависимость $\tau_i(i)$ уже имеет четыре ярко выраженные ветви (рис. 7, в) — четыре уровня периодов между воспламенением соседних очагов. Начиная с $i \approx 1500$ процесс является также периодическим и установившимся, но с четырьмя уровнями интервалов τ_i . Интервалы меняются на каждом очаге. Смена интервалов происходит по схеме ...-1-4-2-3-1-4-2-3-..., где цифры соответствуют номерам ветвей на рис. 7, в. С увеличением значения ε расстояние между ветвями увеличивается, а точки ветвления смещаются к началу отсчета.

При $\varepsilon \approx 0,534$ наблюдается очередная потеря устойчивости: начиная с $i \approx 1500$ снова происходит удвоение ветвей, в результате чего интервалы τ_i периодически принимают одно из восьми дискретных значений. При этом процесс распространения реакции хотя и является нестационарным, но остается установившимся и может продолжаться неограниченно долго. Смена интервалов происходит на каждом шаге процесса по схеме ... -1-8-4-5-2-7-3-6-1-... (нумерация ветвей — сверху вниз).

Отметим, что при любой потере устойчивости первой начинает делиться верхняя ветвь, и этот процесс происходит с наибольшей скоростью: расстояние между верхней парой ветвей всегда больше расстояния между другими парами ветвей. Таким образом, потеря устойчивости любого режима распространения реакции в рассматриваемой системе всегда происходит в виде бифуркации удвоения периода [22].

Дальнейшее увеличение параметра ε ведет к последовательной потере устойчивости в соответствии с описанной выше схемой, при этом количество ветвей растет экспоненциально, а характер перехода между ними становится более запутанным (рис. 7, г, д). В результате процесс распространения реакции приобретает стохастический характер. Уже при $\varepsilon = 0,5343$ ветвей зависимости $\tau_i(i)$ становится настолько много, что происходит размывание уровней и их объединение: начиная с $i \approx 1500$ существует четыре размытых уровня, ширина которых остается постоянной в течение всего последующего процесса.

При $\varepsilon = 0,5345$ (рис. 7, з) в диапазоне между $i \approx 1300$ и $i \approx 2600$ существует область неустановившегося (хаотического) развития процесса. При дальнейшем росте i про-

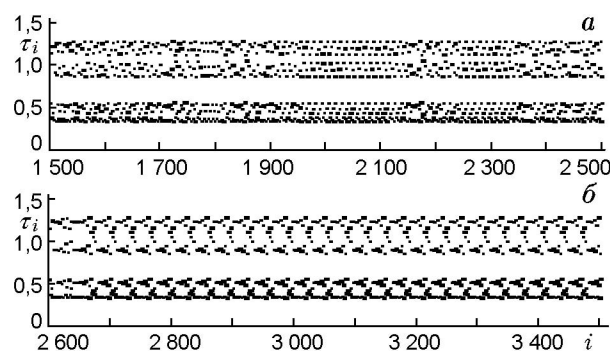


Рис. 8. Изменение интервалов τ_i между воспламенением последовательных очагов в процессе распространения реакции для $\varepsilon = 0,5345$ (см. рис. 7, з, другой масштаб):

a — область неустановившегося процесса, *b* — область установившегося процесса

цесс становится периодическим и может длиться бесконечно. В большем масштабе области хаотичности и установившегося процесса показаны на рис. 8, *a* и 8, *b* соответственно. Они позволяют рассмотреть в деталях развитие процесса на каждом участке. Фактически здесь можно говорить о существовании двух размытых уровней, ширина которых с некоторого момента не изменяется.

При $\varepsilon = 0,5348$ в пределах каждого из двух размытых уровней наблюдается хаотическое изменение длительности периодов $\tau_i(i)$. Можно говорить о стохастическом характере процесса или о «турбулентности» в пределах каждого уровня, при этом переход от одного размытого уровня к другому может рассматриваться по аналогии с теорией турбулентности как «перемежаемость». Переходы между уровнями происходят следующим образом: если система находится на верхнем размытом уровне, то на следующем шаге она переходит в одну из случайных точек нижнего размытого уровня, после этого — в одну из случайных точек верхнего размытого уровня и т. д. В пределах одного из размытых уровней значение периода $\tau_i(i)$ меняется случайным образом. Чем больше значение параметра ε , тем хаотичнее процесс (рис. 7, д).

Анализ показывает, что количество ветвей n зависимости $\tau_i(i)$ неограниченно и экспоненциально возрастает с приближением к границе $\varepsilon_m \approx 0,535$ и приближенно описывается зависимостью

$$\ln n = A \left(\frac{1}{\varepsilon_m - \varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} \right),$$

где $A \approx 0,00205$.

Таким образом, рассматриваемая модель, несмотря на сделанные упрощения, отличается очень сложным поведением. Ее свойства аналогичны свойствам многих динамических систем, которые в последнее время интенсивно исследуются в разных областях. В частности, графики, аналогичные рис. 7, получаются при исследовании одномерных необратимых отображений (например, отображения Бернулли), двумерных обратимых отображений (например, квадратичного отображения) и многих других [22].

Сравнение рис. 6, в с результатами работы [23] показывает удивительное сходство процессов распространения реакции по одномерной системе точечных очагов и волны горения в однородной конденсированной системе. Повидимому, этим можно объяснить и тот факт, что применение к заведомо гетерогенным системам моделей горения однородных конденсированных систем дает во многих случаях качественно правдоподобные результаты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ зависимости $\omega(\varepsilon)$ для стационарного процесса (см. рис. 2) показывает, что в области $0,1 < \varepsilon < \varepsilon_{cr}$ она может быть аппроксимирована функцией

$$\omega = 13,2 \exp\left(-\frac{4,15(T_{ign} - T_{in})}{T_{ad} - T_{in}}\right) \quad (21)$$

с коэффициентом корреляции 0,98.

Отметим, что рассмотренная здесь модель является предельным случаем модели [24], когда время сгорания очага существенно меньше характерного времени тепловой релаксации связующего. В работе [24] для малого, но конечного времени сгорания очага и аррениусовской микрокинетике с пороговой температурой в очаге по результатам численных расчетов получена зависимость, аналогичная (21); вместо значения коэффициента $\frac{d \ln \omega}{d \varepsilon} = -4,15$ получено близкое значение $-3,57 \pm 0,03$.

Учитывая, что обычно $T_{ad} \gg T_{in}$, зависимость (21) можно рассматривать как аррениусовскую, т. е. $\omega \sim \exp\left(-\frac{E_{eff}}{RT_{ad}}\right)$, с эффективной энергией активации макропроцесса $E_{eff} \approx 4,15R(T_{ign} - T_{in})$, где R — универсальная газовая постоянная. Такую же зависимость можно получить в квазигомогенной модели горения

с аррениусовской микрокинетикой и некоторой энергией активации E [14]. Если анализировать системы с одинаковой начальной температурой T_{in} , но разной степенью разбавления инертным связующим и, следовательно, с разными T_{ad} , то $E \approx 8,3R(T_{ign} - T_{in})$ [14]; если же анализировать системы с одинаковой степенью разбавления и, следовательно, одинаковой разностью температур $(T_{ad} - T_{in})$, но разными начальными температурами T_{in} , то [14, 24]

$$E = 8,3R \frac{T_{ad}^2}{T_{ad} - T_{in}}. \quad (22)$$

Отметим, что полученная аррениусовского вида зависимость между макроскопической скоростью горения рассматриваемой системы и ее адиабатической температурой не связана с аррениусовской микрокинетикой в очаге. Этот результат показывает, что «аррениусовская» макрокинетика, которая обычно определяется в экспериментах, не всегда связана с аррениусовской микрокинетикой. В данном случае она связана с наличием пороговой температуры T_{ign} и имеет чисто тепловую природу.

Проведем сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными для разбавленных термитных систем [25], которые состоят из порошкообразных компонентов, способных к экзотермическому превращению, и смешаны с инертным «разбавителем». В таких системах «очагами» являются пары контактирующих частиц, способные к химическому реагированию, а температурой T_{ign} будет либо температура плавления компонентов, либо температура образования эвтектического расплава [24]. Несмотря на то, что очаги в системах [25] нельзя, строго говоря, рассматривать как изолированные и точечные, проанализируем результаты работы [25] с позиций разработанной теории. В [25] для нескольких термитных систем, содержащих разное количество разбавителя, приведены значения скорости горения, температуры горения и энергии активации, определенной по чувствительности скорости горения к начальной температуре. Пренебрегая тепловыми потерями, измеренную температуру горения будем отождествлять с адиабатической температурой системы T_{ad} . В зависимости от концентрации разбавителя в системах [25] наблюдался либо стационарный режим горения, либо автоколебательный, либо очаговый.

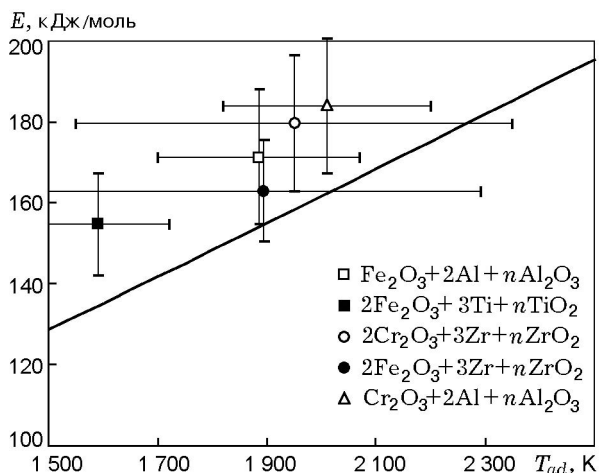


Рис. 9. Энергия активации, полученная по чувствительности скорости горения к начальной температуре:

точки — эксперимент [25], линия — расчет (22)

На рис. 9 экспериментальные данные по энергии активации [25] сравниваются с соответствующей расчетной зависимостью (22). Для экспериментальных данных указаны диапазоны разбросов энергии активации, взятые из [25], а также диапазоны температур горения, для которых определены эти энергии активации. Аналогичные результаты для некоторых СВС-систем приведены в работе [24].

Рассмотрим корреляцию между скоростью горения и температурой горения термитных систем [25] при фиксированной температуре T_{in} . Обработка данных [25] проводилась в координатах $\varepsilon - \omega$. При этом полагали, что началу автоколебательного режима соответствуют критические значения параметров $\varepsilon_{cr} \approx 0,5115$, $\omega_{cr} \approx 1,573$. Исходя из этого определялась температура T_{ign} , которая считалась константой, не зависящей от степени разбавления системы.

С учетом того, что $\omega = ul_0/\bar{x}$, безразмерную скорость горения термитных систем [25] вычисляли по формуле $\omega = \omega_{cr}ul_0/(ul_0)_{cr}$, где u — скорость горения системы, индекс cr относится к параметрам разбавленной системы, соответствующей началу автоколебательного горения в данной ГКС. Считая, что все очаги имеют одинаковый объем и он не зависит от концентрации разбавителя, можно записать

$$\left(\frac{l_0}{l_{0,cr}}\right)^3 = \frac{1/\mu - (1 - \rho_b/\rho_p)}{1/\mu_{cr} - (1 - \rho_b/\rho_p)},$$

где μ — массовая доля очагов в ГКС (в данном случае — взаимодействующих частиц), ρ_p ,

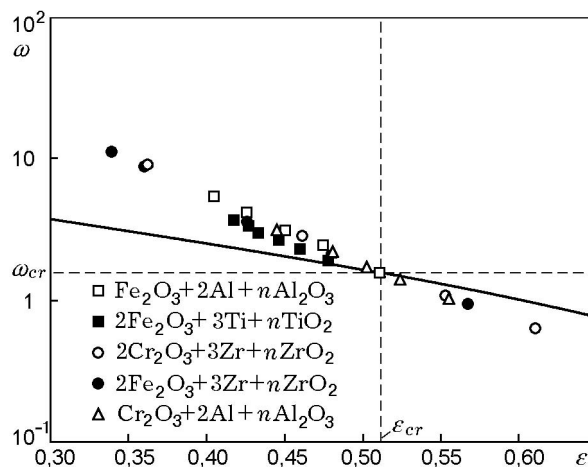


Рис. 10. Зависимость безразмерной скорости горения ГКС от безразмерной температуры воспламенения очага ε :

точки — эксперимент [25], линия — теоретическая зависимость (11) (см. рис. 2)

ρ_b — средняя плотность очага и связующего (разбавителя) соответственно. В расчетах для простоты принималось $\rho_p = \rho_b$.

Результаты обработки данных [25] представлены на рис. 10; линией показана зависимость (11) (см. рис. 2). Отметим, что рассмотренные системы существенно отличаются друг от друга своими свойствами, а в пределах одной системы отличаются еще и содержанием разбавителя. Так, температуры рассмотренных систем различаются почти в 2 раза, скорости горения — более чем в 30 раз, но в безразмерных переменных все они описываются единой зависимостью, что соответствует предсказаниям разработанной теории.

Несмотря на то, что углы наклона теоретической и экспериментальной зависимостей в полулогарифмических координатах различаются, экспериментальная зависимость $\omega(\varepsilon)$, как и предсказывает теория, близка к линейной и одинакова для всех рассмотренных ГКС, а область отсутствия самоподдерживающегося горения начинается при значениях $\varepsilon = 0,56 \div 0,61$, близких к теоретическим. Качественное соответствие расчетных и экспериментальных зависимостей, приведенных на рис. 9, 10, свидетельствует в пользу предложенной очаговой модели горения ГКС.

ВЫВОДЫ

Несмотря на то, что в рассматриваемой

модели отсутствует традиционная аррениусовская микрокинетика, которая заменена фиксированной температурой воспламенения очага, поведение системы обладает всеми свойствами полных «кинетических» моделей [14, 23] и реальных систем [25]. Это указывает на то, что в стационарных процессах и в развитии неустойчивости, наблюдаемых при горении реальных разбавленных ГКС, определяющая роль может принадлежать очаговому механизму (тепловой перколяции), в то время как кинетика химических реакций будет играть второстепенную роль.

Следует также отметить, что полученные результаты указывают на невозможность на основе анализа только макроскопической скорости горения и температуры горения системы установить, по какому механизму (очаговому или непрерывному) происходит горение ГКС. Для однозначного ответа на этот вопрос необходимы, по-видимому, микроскопические измерения структуры зоны горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов Ф. Г., Мукасян А. С., Рогачев А. С. и др. Микроструктура фронта горения в гетерогенных безгазовых средах (на примере горения системы $5\text{Ti} + 3\text{Si}$) // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 6. С. 68–81.
2. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение // Черноголовка: ИСМАН-Издат., 2000.
3. Hwang S., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Varma A. Combustion wave microstructure in gas-solid reaction systems: experiment and theory // Combust. Sci. Technol. 1997. V. 123. P. 165–184.
4. Merzhanov A. G., Rogachev A. S. Structural macrokinetics of SHS processes // Pure and Appl. Chem. 1992. V. 64, N 7. P. 941–953.
5. Merzhanov A. G., Rogachev A. S. Discrete heat waves in active heterogeneous media: basic principles and introduction to the theory // Russian J. Phys. Chem. 2000. V. 74, suppl. 1. P. S20–S27.
6. Mukasyan A. S., Hwang S., Sytshev A. E., et al. Combustion wave microstructure in heterogeneous gasless systems // Combust. Sci. Technol. 1996. V. 115. P. 335–356.
7. Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Varma A. Mechanism of reaction wave propagation during combustion synthesis of advanced materials // Chem. Eng. Sci. 1999. V. 54. P. 3357–3367.
8. Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Varma A. Microscopic mechanisms of pulsating combustion in gasless systems // AIChE Journal. 1999. V. 45, N 12. P. 2580–2585.
9. Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Varma A. Microstructural Mechanism of Combustion in Heterogeneous Reaction Media // Proc. of the Combustion Inst. 2000. V. 28. P. 1413–1419.
10. Rogachev A. S. Macrokinetics of gasless combustion: the old problems and new approaches // Intern. J. of SHS. 1997. V. 6, N 2. P. 215–242.
11. Varma A., Rogachev A. S., Mukasyan A. S., Hwang S. Complex behavior of self-propagating reaction waves in heterogeneous media // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1998. V. 95. P. 11053–11058.
12. Фролов Ю. В., Никольский Б. Е. Пространственная структура и концентрационные пределы горения малогазовых систем // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305, № 2. С. 386–390.
13. Фролов Ю. В., Пивкина А. Н. Фрактальная структура и особенности процессов энерговыделения (горения) в гетерогенных конденсированных системах // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 5. С. 3–19.
14. Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Теория волн горения в гомогенных средах. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1992.
15. Вадченко С. Г. Безгазовое горение модельной многослойной системы (горение дисков в зазоре) // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 2. С. 42–50.
16. Мержанов А. Г. Распространение твердого пламени в модельной гетерогенной системе // Докл. АН. 1997. Т. 353. С. 504–507.
17. Мержанов А. Г., Перегудов А. Н., Гонтовская В. Т. Гетерогенная модель твердопламенного горения: численный эксперимент // Докл. АН. 1998. Т. 360. С. 217–219.
18. Рогачев А. С., Мержанов А. Г. К теории эстафетного механизма распространения волны горения в гетерогенных средах // Докл. АН. 1999. Т. 365, № 6. С. 788–791.
19. Фур З. И. Релаксационный механизм распространения горения в гетерогенных экзотермических системах // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34, № 3. С. 611–617.
20. Фур З. И. Релаксационный механизм распространения горения в гетерогенных экзотермических системах. II // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34, № 6. С. 1299–1306.
21. Шкадинский К. Г., Кришеник П. М. Стационарный фронт горения в смеси горючего с инертном // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21, № 2. С. 52–57.
22. Лихтенберг А. Дж., Либерман М. А. Регулярная и стохастическая динамика: Пер. с англ. М.: Мир, 1984.
23. 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.

24. **Рогачев А. С.** О микрогетерогенном механизме безгазового горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 2. С. 38–47.
25. **Дворянкин А. В., Струнина А. Г., Мержанов А. Г.** Устойчивость горения термитных систем // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21, № 4. С. 44–47.

*Поступила в редакцию 20/V 2003 г.,
в окончательном варианте — 30/III 2004 г.*
