

Рис. 3.

атомы водорода находятся гораздо глубже в области подготовки, чем в остальных случаях.

Исходя из изложенного можно предположить, что либо ионизация присуща самому пламени CO (в силу того, что при вымораживании ионы не исчезали), либо ионизация обеспечивается примесями, которые диффундируют в пламя из окружающего воздуха. Этот вывод подтверждается тем, что атомы H в случае вымораживания диффундируют гораздо дальше в область подготовки, чем при горении нормальной смеси. Однако это может быть объяснено и тем, что с уменьшением скорости

горения при горении вымороженной смеси снижается скорость расходования атомов H. Окончательный выбор между этими двумя вариантами требует дополнительных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаутон Дж., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения.— М.: Энергия, 1976.
2. Bradley D., Mattheews K. I. // 11th Intern. Symp. Comb.— Pittsburg: Comb. Inst, 1967.
3. Francois C., Van Tiggelen P. Y. Oxidation Communications, 1980, 2, 163.
4. Кондратьева Е. Н., Кондратьев В. П. ЖФХ, 1946, 20, 11, 1239.

г. Караганда

Поступила в редакцию 28/IV 1989

УДК 536.46

Д. В. Струнин

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ В ЗАДАЧАХ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ВОЛН ГОРЕНИЯ

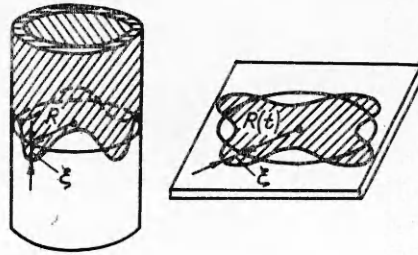
Феноменологический подход к описанию эволюции фронта горения в конденсированных системах предложен и развит в основном в работах [1—6]. Этот подход основан на полуэмпирическом уравнении колебаний фронта реакции, воспроизводящем следующие главные особенности его динамики: существование автоколебательного цикла для плоских элементов фронта и тепловую связь соседних его участков. В рамках данного уравнения удалось описать ряд важных явлений, наблюдаемых в эксперименте: спиновое горение полых и сплошных цилиндрических образцов [1, 2], волны горения теплоизолированной полосы [5] и др.

Примечательно, что названные режимы горения имеют волновой характер, т. е. вдоль фронта, продвигающегося в свежую смесь с некоторой постоянной средней скоростью, бегут очаги реакции — выпуклости фронта, разделенные впадинами. В настоящей работе получены новые волновые решения, которые будем называть структурами, являющиеся результатом эволюции различных начальных профилей фронта и существующие в определенном интервале времени.

Рассмотрим горение двух образцов из смесей, дающих при реакции твердофазные продукты, — полового тонкостенного цилиндра кругового сечения, поджигаемого с торца, и тонкой плоской пластины, поджигаемой в некоторой круговой зоне. К такому горению применимо указанное феноменологическое уравнение вида

$$\partial_{tt}^2 \xi + \omega^2 \xi = 2\psi \left[\partial_t \xi - \frac{4/3}{A_0^2 \omega^2} (\partial_t \xi)^3 + \frac{\lambda}{4\pi^2} \partial_t \Delta \xi \right]. \quad (1)$$

Рис. 1. Схематичное изображение прореагировавшей зоны (заштрихована) полого цилиндра и пластины.



Здесь ξ — смещение фронта относительно среднего положения,двигающегося вдоль оси цилиндра, или во все стороны от прореагировавшей зоны пластины (рис. 1); t — время; $\omega^2 = \psi^2 + \xi^2$; ψ — инкремент; ξ — частота самовозбуждающихся колебаний; ψ , ω , A_0 — константы; Δ — оператор Лапласа; λ — параметр размерности длины, имеющий смысл максимальной длины волны искривления фронта, еще подавляющего неустойчивость его малых плоских элементов. С учетом геометрии рассматриваемых процессов (см. рис. 1) уравнение (1) удобно переписать в полярных координатах R , φ , при этом последний член правой части преобразуется к виду $R^{-2} \partial_{\varphi}^2 \xi$. В случае цилиндра R — это его радиус, т. е. фиксированная величина, а в случае пластины $R = R(t)$ — средний радиус ее сгоревшей части (круга), т. е. величина, возрастающая со временем.

В качестве начальных условий примем некоторые угловые распределения смещения и скорости смещения фронта

$$\xi(\varphi, 0) = \xi_0(\varphi), \quad (\partial_t \xi)_{t=0} = \Phi(\varphi). \quad (2)$$

В силу замкнутости фронта функции $\xi(\varphi, t)$, $\xi_0(\varphi)$ и $\Phi(\varphi)$ должны быть периодическими по φ с периодом 2π .

Исследуя поставленную задачу, рассмотрим по аналогии с [1] случай малых значений ψ . Тогда для решения (1) можно применить известный метод Ван-дер-Поля [7], согласно которому смещение ξ и его производная по времени представляются в виде

$$\xi = A(\varphi, t) \cos(\omega t + \delta(\varphi, t)), \quad (3)$$

$$\partial_t \xi = -\omega A(\varphi, t) \sin(\omega t + \delta(\varphi, t)). \quad (4)$$

Подставляя (3) и (4) в (1) и осредняя быстроосциллирующие функции, получаем аналогично [1] уравнения относительно амплитуды A и фазы колебаний δ

$$\partial_t A = \psi A \left(1 - \frac{A^2}{A_0^2} \right) + \frac{\psi}{4\pi^2} \varepsilon^2 [\partial_{\varphi}^2 A - A(\partial_{\varphi} \delta)^2], \quad (5)$$

$$A \partial_t \delta = \frac{\psi}{4\pi^2} \varepsilon^2 [2(\partial_{\varphi} A)(\partial_{\varphi} \delta) + A \partial_{\varphi}^2 \delta], \quad (6)$$

$$\varepsilon = \lambda/R.$$

Запишем начальные условия для амплитуды и фазы с учетом (2):

$$A^2(\varphi, 0) = (\xi_0^2(\varphi) + \Phi^2(\varphi))/(\omega^2 + 1), \quad \operatorname{tg} \delta(\varphi, 0) = -\Phi(\varphi)/(\omega \xi_0(\varphi)). \quad (7)$$

Амплитуда $A(\varphi, t)$ должна быть, очевидно, периодической по φ с периодом 2π , фаза же $\delta(\varphi, t)$ при изменении угла на 2π может изменяться на величину, кратную 2π :

$$A(\varphi + 2\pi, t) = A(\varphi, t), \quad \delta(\varphi + 2\pi, t) = \delta(\varphi, t) + 2\pi N, \quad (8)$$

$$N = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Рассмотрим задачу (5)–(7) при $\varepsilon \ll 1$. Это условие может достигаться за счет как больших R , так и малых λ . Из (5) видно, что при начальной амплитуде $A(\varphi, 0)$, заметно отличающейся от A_0 , и ограниченных производных $\partial_{\varphi}^2 A(\varphi, 0)$ и $\partial_{\varphi} \delta(\varphi, 0)$ в правой части (5) преобладает при малых временах член $\psi A (1 - A^2/A_0^2)$. Подчиняясь уравнению $\partial_t A = \psi A (1 - A^2/A_0^2)$ и начальному условию (7), амплитуда ведет

себя следующим образом:

$$A(\varphi, t) = A_0 \left(1 + \frac{A_0^2 - A^2(\varphi, 0)}{A^2(\varphi, 0)} e^{-2\psi t} \right)^{-1/2}.$$

Отсюда видно, что при достаточно больших временах $t \gg 1/(2\psi)$ амплитуда всюду становится близкой к A_0 : $A \approx A_0$. При этом член $\psi A (1 - A^2/A_0^2)$ в уравнении (5) уменьшается по абсолютной величине и становится сравнимым с отброшенным слагаемым. Его учет, однако, не может приводить к существенному отклонению A от A_0 , так как в противном случае доминирующим членом в правой части (5) снова стал бы первый, стремящийся «притянуть» A к A_0 . Таким образом, при $t \gg 1/(2\psi)$ амплитуда становится маломеняющейся функцией угла. Это утверждение справедливо, естественно, и в случае близости начальной амплитуды $A(\varphi, 0)$ к A_0 . Следовательно, при $t \gg 1/(2\psi)$ оказываются малыми производная $\partial_\varphi A$ и при условии ограниченности $\partial_\varphi \delta$ — член $2(\partial_\varphi A)(\partial_\varphi \delta)$ в правой части уравнения (6). Пренебрегая им, получаем вместо (6) линейное уравнение

$$\partial_t \delta = \frac{\psi}{4\pi^2} \varepsilon^2 \partial_{\varphi\varphi}^2 \delta,$$

решая которое методом разделения переменных и учитывая условия периодичности (8), находим

$$\delta(\varphi, t) = \Theta(\varphi, t) = N\varphi + \sum_{n=0}^{\infty} (B_n \cos(n\varphi) + C_n \sin(n\varphi)) \exp\left(-n^2 \frac{\psi}{4\pi^2} \int_{t_1}^t \varepsilon^2 dt'\right) \quad (9)$$

Здесь t_1 — некоторый момент времени, удовлетворяющий условию $t_1 \gg 1/(2\psi)$; B_n и C_n — константы. Величины B_n , C_n и целое число N в (9) должны определяться начальными условиями (7).

Учитывая сказанное, представим асимптотику решения задачи (5) — (7) при $t \gg 1/(2\psi)$ в виде рядов по степеням малого параметра ε :

$$A(\varphi, t) = A_0 + a_1(\varphi, t)\varepsilon + a_2(\varphi, t)\varepsilon^2 + \dots, \quad (10)$$

$$\delta(\varphi, t) = \Theta(\varphi, t) + b_1(\varphi, t)\varepsilon + b_2(\varphi, t)\varepsilon^2 + \dots \quad (11)$$

Коэффициенты рядов $a_k(\varphi, t)$ и $b_k(\varphi, t)$, $k = 1, 2, \dots$, должны быть в силу (8) периодическими функциями угла:

$$a_k(\varphi + 2\pi, t) = a_k(\varphi, t), \quad b_k(\varphi + 2\pi, t) = b_k(\varphi, t).$$

Эти коэффициенты могут быть найдены после подстановки (10) и (11) в уравнения (5) и (6), приведения подобных членов и приравнивания к нулю получившихся коэффициентов при ε^k , $k = 1, 2, \dots$. Заметим, что несмотря на то, что уравнения (5), (6) содержат ε только в четной степени, (10) и (11) включают ε также в нечетных степенях. Это связано с тем, что в случае пластины $\varepsilon = \varepsilon(t)$, и при дифференцировании (10), (11) по времени появляются слагаемые с нечетными степенями ε . Например, член ряда (10) $a_2 \varepsilon^2$ дает $\partial_t(a_2 \varepsilon^2) = \varepsilon^2 \partial_t a_2 - 2a_2 \varepsilon^3 u/\lambda$, где $u = u(t) = dR/dt$ — скорость продвижения фронта в свежую смесь. Появившееся слагаемое $(-2a_2 \varepsilon^3 u/\lambda)$, как показывают выкладки, не равно нулю и компенсируется слагаемым $(\partial_t a_3 + 2\psi a_3)\varepsilon^3$, которое отлично от нуля только при $a_3 \neq 0$. Выпишем для примера асимптотические соотношения для нескольких первых коэффициентов рядов (10), (11) с учетом условия $t \gg 1/(2\psi)$:

$$a_1 = 0, \quad a_2 = -\frac{1}{8\pi^2} A_0 (\partial_\varphi \Theta)^2, \quad b_1 = b_2 = 0. \quad (12)$$

Итак, асимптотика решения рассматриваемой задачи при $t \gg 1/(2\psi)$ с

учетом только старших членов (10), (11) имеет вид

$$A \approx A_0, \quad \delta(\varphi, t) \approx \Theta(\varphi, t), \quad (13)$$

$\Theta(\varphi, t)$ определено в (9).

Переходя к анализу этих выражений, укажем, что слагаемое $N\varphi$ при $N \neq 0$ в выражении для фазы (9) отвечает спиновой волне с N очками (N — головной спин). Знак N определяет направление вращения спина, что нетрудно видеть из выражения (3) для координаты фронта после подстановки в него $A \approx A_0$, $\delta \approx N\varphi$: $\xi(\varphi, t) \approx A_0 \cos(\omega t + N\varphi)$. Такие спиновые волны горения на полом цилиндра подробно изучены в [1, 4]. При наличии стационарной спиновой волны на цилиндре ($\varepsilon = \text{const}$) с фазой $\delta = N\varphi$ имеет место с учетом поправки (12) $A = A_0(1 - N^2\varepsilon^2/(8\pi^2) + \dots)$. Это выражение в силу $\varepsilon \ll 1$ согласуется с полученным в [1]:

$$A = A_0 \sqrt{1 - N^2\varepsilon^2/(4\pi^2)}.$$

Для нас же основной интерес представляет слагаемое в (9) в виде ряда. Рассмотрим случай, когда начальные условия (7) обеспечивают бесспиновое горение: $N = 0$. Положим $B_0 = C_0 = 0$, что не принципиально для дальнейшего анализа. При $t \rightarrow \infty$ каждый член ряда (9) убывает по модулю из-за затухающих со временем экспонент. Однако для каждой такой экспоненты существует временной интервал, на котором она остается практически равной своему максимальному значению — единице.

Этот интервал определяется, очевидно, условием $\exp\left(-n^2\psi \int_{t_1}^t \varepsilon^2 dt'/(4\pi^2)\right) \approx$

≈ 1 . Отсюда в случае цилиндра ($\varepsilon = \text{const}$) получаем $t \ll 4\pi^2/(n^2\psi\varepsilon^2) + t_1$. Данное условие заведомо выполняется при $t \ll 4\pi^2/(n^2\psi\varepsilon^2)$. С другой стороны, $t > t_1 \gg 1/(2\psi)$, следовательно, в интервале времени $1/(2\psi) \ll t \ll 4\pi^2/(n^2\psi\varepsilon^2)$ n -я экспонента близка к единице, причем чем больше ее номер n , тем уже данный интервал. В самом большом из этих интервалов, соответствующем $n = 1$, остается близкой к единице только экспонента с первым номером, а остальные затухают. Таким образом, при промежуточных временах

$$\frac{1}{2\psi} \ll t \ll \frac{4\pi^2}{\psi\varepsilon^2}$$

фаза колебаний квазистационарна и с учетом (9) $\delta(\varphi, t) \approx \delta(\varphi) \approx B_1 \cos \varphi + C_1 \sin \varphi$. Отсюда и из (3) и (13) получаем соответствующее выражение для координаты фронта

$$\xi(\varphi, t) = A_0 \cos(\omega t + B_1 \cos \varphi + C_1 \sin \varphi). \quad (14)$$

В рассматриваемом случае цилиндра все экспоненты ряда (9) при $t \rightarrow \infty$ стремятся к нулю. Это означает, что структуры (14) в конце концов исчезают и устанавливается обычный автоколебательный режим $\xi(\varphi, t) = A_0 \cos(\omega t)$.

В случае пластины ситуация иная. Решение (14) тоже имеет место, но при условии

$$t \gg \frac{1}{2\psi}, \quad \int_{t_1}^t \varepsilon^2(t') dt' \ll \frac{4\pi^2}{\psi}.$$

Поведение фронта при $t \rightarrow \infty$ в этом случае зависит от величины интеграла $\int_{t_1}^{\infty} \varepsilon^2(t') dt'$. Если он сходится и, кроме того, $\int_{t_1}^{\infty} \varepsilon^2(t') dt' \ll 4\pi^2/\psi$, то значит структуры (14) не пропадают даже при очень больших временах. Обсудим вопрос о сходимости данного интеграла. С течением времени радиус сгоревшей частицы пластины возрастает, поэтому отдельные

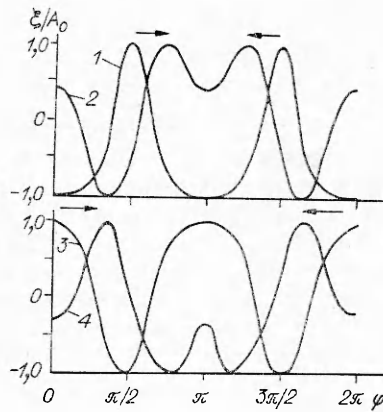


Рис. 2. Фронт горения в последовательные моменты времени $\tau = 0$ (1), 2 (2), 3 (3), 5 (4) (стрелки указывают направление смещения очагов реакции).

участки средней поверхности фронта заданной протяженности становятся все более плоскими. По мере этого скорость их продвижения в несгоревшую смесь должна стремиться к константе: $u \approx \text{const}$. Тогда при $t \rightarrow \infty$ имеем $R(t) \approx ut$ и далее $\varepsilon^2(t) = \lambda^2/R^2(t) \approx \lambda^2/(u^2t^2)$. Отсюда следует сходимость данного интеграла.

Проанализируем решение (14). Интересна качественная сторона поведения фронта, а точнее характер движения очагов реакции, которые по [1] отождествим с выпуклостями фронта. Этот характер, как нетрудно показать, не зависит от значений констант B_1 и C_1 . На рис. 2 показаны последовательные профили фронта, рассчитанные по формуле (14) при $B_1 = \pi$, $C_1 = 0$. Видно, что процесс развивается следующим образом. В момент $\tau = 0$ (τ — безразмерное время ωt) имеются два очага (1), которые двигаются навстречу друг другу (2) и, встретившись, сливаются (3). К последнему моменту на противоположной стороне фронта уже сформирован новый очаг, который раздваивается (4), и далее цепочка событий повторяется. Такое движение очагов аналогично известному из опытов предельному режиму горения [8]. Однако в экспериментах [8] использовались сплошные, а не полые цилиндры, поэтому внешнего сходства процессов в теории и в эксперименте еще мало для утверждения о прямой связи между ними. В опытах с дисками, поджигаемыми в середине инициатором круговой формы [9], также наблюдалось разнонаправленное движение очагов реакции.

Перемещение очагов имеет более сложный характер, если в выражении для фазы (9) номер старшей гармоники $m > 1$. Тогда для цилиндра в интервале $1/(2\psi) \ll t \ll 4\pi^2/(m^2\psi\varepsilon^2)$ вместо (14) имеем

$$\xi(\varphi, t) \approx A_0 \cos(\omega t + B_m \cos(m\varphi) + C_m \sin(m\varphi)). \quad (15)$$

Положим в (15) $B_m = \pi$, $C_m = 0$. Координаты выпуклостей (очагов) и впадин фронта являются корнями уравнения $\partial_\varphi \xi = 0$, откуда с учетом (15) получаем $\sin(\omega t + \pi \cos(m\varphi)) \sin(m\varphi) = 0$. Решение этого уравнения дается соотношениями $\varphi_n = \pi n/m$, $\cos(m\varphi_i) = (\pi k - \omega t)/\pi$; $n = 0, 1, \dots, 2m$; $i = 1, 2, \dots, 4m$; k — целое. Графическое решение последнего уравнения представлено на рис. 3. Видно, что с ростом t точки φ_k , определяющие, в частности, положение максимумов функции $\xi(\varphi, t)$ или

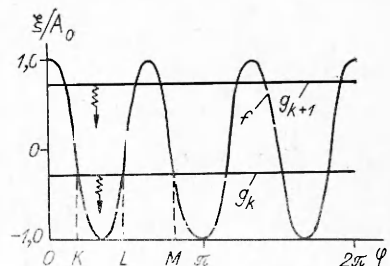


Рис. 3. Графики функций $f = \cos(m\varphi)$ в случае $m = 3$, $g_k = (\pi k - \omega t)/\pi$ и $g_{k+1} = (\pi(k+1) - \omega t)/\pi$ при произвольном t (стрелками показано направление смещения линий g_k и g_{k+1} при возрастании t).

очагов, попарно сближаются (точки K и L) либо попарно отдаляются (точки L и M).

Влияние величин B_m и C_m на эволюцию фронта сводится к тому, что с увеличением их абсолютных значений возрастает количество очагов. Это легко понять с помощью графика на рис. 3, на котором в случае больших значений $|B_m|$ уместается большое число горизонтальных линий, отмечающих уровни $(\pi k - \omega t)/B_m$.

Таким образом, из феноменологической теории горения следует возможность существования структур типа бегущих волн, являющихся промежуточной асимптотикой решения задач с разными начальными условиями, причем для этих структур характерно разнонаправленное движение очагов вдоль фронта реакции.

Автор благодарен А. П. Алдушину, В. А. Вольперту, Э. Н. Руманову за обсуждение результатов и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алдушин А. П., Зельдович Я. Б., Маломед Б. А. Докл. АН СССР, 1980, 251, 5, 1102.
2. Алдушин А. П., Зельдович Я. Б., Маломед Б. А. // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем/Под ред. А. Г. Мержанова.— Черноголовка, 1980.
3. Алдушин А. П., Маломед Б. А. ФГВ, 1981, 17, 1, 3.
4. Aldushin A. P., Malomed B. A., Zel'dovich Ya. B. Comb. Flame, 1981, 42, 1, 1.
5. Маломед Б. А. Докл. АН СССР, 1981, 256, 6, 1363.
6. Алдушин А. П., Зельдович Я. Б., Маломед Б. А. Феноменология неустойчивого горения при малых и больших числах Льюиса.— М.: ИКИ АН СССР, 1980.
7. Андронов А. А., Витт А. А., Хайкин С. Э. Теория колебаний.— М.: Наука, 1981.
8. Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Пак А. Т. и др. ФГВ, 1981, 17, 4, 51.
9. Мержанов А. Г., Дворянкин А. В., Струнина А. Г. Докл. АН СССР, 1982, 267, 4, 869.

п. Черноголовка

Поступила в редакцию 2/IX 1989

УДК 541.122 : 546 : 547

Н. Н. Агаджанян, С. К. Долуханян

ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ В СИСТЕМЕ $Zr + Nb + C + H$

Исследования горения системы $Me + C + H$, проведенные в [1, 2], экспериментально доказали существование неединственности стационарных режимов горения в зависимости от температуры инициирования [3, 4]. В [1—4] также показано, что в системах с параллельными реакциями неединственность стационарных режимов горения может иметь место не только в зависимости от температуры инициирования, но и от начальных условий синтеза (давления водорода, плотности Δ , дисперсности α , геометрии образца и соотношения компонентов Me/C).

В связи с проблемой синтеза многокомпонентных фаз внедрения интересно рассмотреть горение двух металлов, например циркония и ниобия с углеродом и водородом, и синтез сложных карбогидридов. Отметим, что процессы горения двух и трех составляющих изучаемой системы $Zr + Nb + C + H$ столь различны, что предсказать взаимное влияние участвующих реагентов при одностадийном процессе трудно. Например, если СВС легко осуществляется в системе $Zr + C$ или $Zr + H_2$, то в аналогичных условиях реакции $Nb + C$ и $Nb + H_2$ протекают иначе. Поэтому исследуемая четырехкомпонентная система интересна конкуренцией множества путей химического превращения в зависимости от начальных условий.

© 1990 Агаджанян Н. Н., Долуханян С. К.

3 Физика горения и взрыва № 5, 1990 г.

33