

**О ЗАЖИГАНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ
ПРИ НАЛИЧИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ПРОГРЕТОМ СЛОЕ**

В. И. Лисицкий, К. В. Прибыткова
(Москва)

Работы, посвященные вопросам воспламенения объектов, способных к фазовым превращениям, известны сравнительно давно. Впервые эта проблема рассматривалась Я. Б. Зельдовичем [1], который предложил схему расчета процесса воспламенения порохов и ВВ, газифицирующихся под воздействием внешнего потока тепла. Позднее представления работы [1] были развиты в [2]. В основу этих работ была положена гипотеза, что к воспламенению приводит экзотермическая химическая реакция, протекающая в продуктах газификации, а конденсированное вещество в этом смысле ведет себя как инертное тело.

Роль же фазовых превращений в процессе зажигания нелетучих конденсированных веществ, разлагающихся с выделением тепла, исследована мало. Здесь следует отметить лишь недавно опубликованную работу [3].

В настоящей работе получены приближенные решения задачи о зажигании при наличии фазового перехода в прогретом слое в простейшей ее постановке, проведена оценка их точности путем сравнения с машинным счетом, а также проанализировано влияние различных параметров фазового перехода на характеристики зажигания.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассматривается случай кондуктивной теплопередачи в обеих фазах (полиморфные превращения; некоторые режимы плавления, когда конвекция в жидкой фазе не имеет места или несущественна). Вопросы, связанные с массообменом при фазовых превращениях (испарение, кристаллизация из раствора и др.), в данной работе не обсуждаются. Предполагается наличие четко выраженной границы раздела фаз, скорость перемещения которой определяется теплопередачей (задача типа Стефана). Кроме того, полагаем, что тепло экзотермической реакции выделяется целиком в новой фазе, а плотности фаз одинаковы. Такие факторы, связанные с протеканием реакции, как кинетическая многостадийность, диспергирование конденсированного вещества и др., во внимание не принимаются.

Полубесконечная гомогенная масса вещества находится в начальный момент при температуре, меньшей температуры фазового перехода; теплообмен с окружающей средой происходит по закону Ньютона.

Математически задача сводится к решению следующих уравнений:

$$(c\rho)_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \lambda_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}; \quad x_* < x < \infty, \quad (1)$$

$$(c\rho)_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \lambda_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + Q k_0 e^{-E/RT_2}; \quad x_* > x > 0. \quad (2)$$

Индекс 1 относится к старой фазе, индекс 2 — к новой. Граничные условия:

$$x = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} -\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \alpha (T_0 - T_1), \quad T_1 < T_*, \\ -\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = \alpha (T_0 - T_2), \quad T \geq T_*, \end{array} \right. \quad (3)$$

$$x \rightarrow \infty \quad T_1 \rightarrow T_n, \quad (5)$$

$$x = x_* \quad \left\{ \begin{array}{l} T_1 = T_2 = T_*, \\ \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} - \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = Q_* \rho \frac{dx_*}{dt}. \end{array} \right. \quad (6)$$

$$(7)$$

Начальное условие:

$$t = 0, \quad T_1 = T_n, \quad (8)$$

здесь T — температура; t — время; x — координата; x_* — координата фронта фазового перехода; T_* — температура фазового перехода; Q_* — теплота фазового превращения; λ — теплопроводность; c — теплоемкость; ρ — плотность; Q — тепловой эффект реакции; k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; α — коэффициент теплопередачи; T_n — начальная температура вещества.

Уравнения в безразмерной форме:

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial \xi^2}; \quad \infty > \xi > \xi_*,$$

$$\frac{1}{c_a} \cdot \frac{\partial \theta_2}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial \xi^2} + e^{\frac{\theta_2}{1+\beta\theta_2}}; \quad 0 < \xi < \xi_*.$$

Граничные условия:

$$\xi = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \theta_1}{\partial \xi} = H \theta_1; \quad \theta_1 < -\theta_*, \\ \sigma_\lambda \frac{\partial \theta_2}{\partial \xi} = H \theta_2; \quad \theta_2 \geq -\theta_*. \end{array} \right.$$

$$\xi = \xi_* \quad \left\{ \begin{array}{l} \theta_1 = \theta_2 = -\theta_*, \\ \frac{\partial \theta_1}{\partial \xi} - \sigma_\lambda \frac{\partial \theta_2}{\partial \xi} = \Lambda \frac{\partial \xi_*}{\partial \tau}. \end{array} \right. \quad (9)$$

Начальное условие: $\tau=0$, $\theta_1 = -\theta_n$.

Безразмерные переменные:

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0), \quad \tau = \frac{\lambda_1}{(c\rho)_1} \frac{Q k_0 E}{RT_0^2 \cdot \lambda_2} \exp(-E/RT_0) t,$$

$$\xi = \left[\frac{Q k_0}{\lambda_2} \frac{E}{RT_0^2} \exp(-E/RT_0) \right]^{1/2} x.$$

Безразмерные параметры:

$$\theta_n = \frac{E}{RT_0^2} (T_0 - T_n), \quad \theta_* = \frac{E}{RT_0^2} (T_0 - T_*), \quad \Lambda = \frac{Q_*}{c_1} \cdot \frac{E}{RT_0^2},$$

$$\sigma_\lambda = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \quad \sigma_a = \frac{a_2}{a_1}, \quad \beta = \frac{RT_0}{E}, \quad H = \frac{a}{\lambda_1} \left[\frac{Q k_0}{\lambda_2} \cdot \frac{E}{RT_0^2} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)^{-1/2} \right].$$

Требуется рассчитать нестационарные температурные поля $\theta = \theta(\xi, \tau, H, \theta_n, \theta_*, \Lambda, \sigma_a, \sigma_\lambda, \beta)$, время задержки зажигания τ_z , координату зажигания ξ_z , координату фронта фазового перехода ξ_{*z} и количество тепла, полученного веществом от внешнего источника за время задержки Q_s как функции различных параметров процесса.

Поставленная задача решалась как приближенными аналитическими методами, так и с помощью электронно-вычислительной машины. К настоящему времени на машине получено решение для области больших значений параметра H ($H=1000$), когда теплообмен с окружающей средой практически не отличается от теплообмена при граничных условиях первого рода.

ПРИБЛИЖЕННЫЕ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Для получения приближенного решения задачи можно использовать ту особенность процесса зажигания, где основную часть времени задержки вещество ведет себя как инертное тело.

Воспользуемся хорошо известным [4] решением задачи Стефана о промерзании (плавлении) инертной массы при граничных условиях 1-го рода, которое в наших обозначениях имеет вид:

$$\theta_1 = \frac{\theta_n \Phi\left(\frac{\alpha}{2}\right) - \theta_*}{1 - \Phi\left(\frac{\alpha}{2}\right)} + \frac{\theta_* - \theta_n}{1 - \Phi\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \Phi\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}}\right),$$

$$\theta_2 = - \frac{\theta_*}{\Phi\left(\alpha/2\sqrt{\sigma_a}\right)} \Phi\left(\xi/2\sqrt{\sigma_a\tau}\right), \quad (10)$$

здесь $\Phi(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi e^{-y^2} dy$.

Координата фронта фазового превращения определяется выражением

$$\xi_* = \alpha \sqrt{\tau},$$

где α является корнем трансцендентного уравнения

$$\frac{\theta_* - \theta_n}{1 - \Phi\left(\frac{\alpha}{2}\right)} e^{-\frac{\alpha^2}{4}} + \sigma_\lambda \frac{\theta_* e^{-\alpha^2/4\sigma_a}}{\Phi\left(\frac{\alpha}{2\sqrt{\sigma_a}}\right) \sqrt{\sigma_a}} = \Lambda \cdot \alpha \frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

Для определения характеристик зажигания используем соотношение¹

$$-\frac{\partial \theta_2}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0, \tau=\tau_z} = \int_0^{\xi_*(\tau_z)} e^{\theta_2(\xi, \tau_z)} d\xi, \quad (11)$$

¹ В выражении для скорости реакции зависимостью от β можно пренебречь, поскольку рассматриваются нормальные режимы зажигания.

которое имеет физический смысл критерия зажигания и означает, что зажигание наступает в тот момент, когда выделение тепла в веществе за счет химической реакции становится равным потоку тепла от внешнего источника. Подобный критерий, учитывающий объемность протекания химической реакции, был впервые использован в работе [5]. Воспользовавшись в (11) разложением в ряд интеграла ошибок $\Phi\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\sigma_a\tau}}\right)$ в выражении для θ_2 и ограничившись первым членом разложения (поскольку допущение, что $\xi/2\sqrt{\sigma_a\tau} \ll 1$, обычно для теории зажигания), имеем:

$$\tau_3 = \frac{\theta_*^2}{\pi \sigma_a \Phi^2(\alpha/2\sqrt{\sigma_a})} \cdot \frac{1}{1-\omega},$$

где

$$\omega = e^{-\frac{\theta_*}{\Phi(\alpha/2\sqrt{\sigma_a})} \cdot \frac{\alpha}{\sqrt{\pi\sigma_a}}}, \quad (12)$$

$$Q_s = - \int_0^{\tau_3} \frac{\partial \theta}{\partial \xi}(0, \tau) d\tau = \frac{2\theta_*^2}{\pi \sigma_a \Phi^2(\alpha/2\sqrt{\sigma_a}) \sqrt{1-\omega}} = 2\tau_3 \sqrt{1-\omega};$$

$$\tau_{*3} = \alpha \sqrt{\tau_3}.$$

При рассмотрении задачи о зажигании без фазового перехода Энигом был использован метод последовательных приближений [6]. Применительно к нашему случаю он заключается в следующем. Закон изменения температуры в новой фазе, найденный из решения задачи Стефана, подставляется в экспоненту уравнения теплового баланса. Последнее решается аналитически. Итак, имеем уравнение

$$\frac{1}{\sigma_a} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \exp\left[-\frac{\theta_*}{\Phi(\alpha/2\sqrt{\sigma_a})} \Phi\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\sigma_a\tau}}\right)\right] \quad (13)$$

с граничным и начальным условиями

$$\theta(0, \tau) = 0; \quad \theta(\xi, 0) = -\theta_n. \quad (14)$$

Используя разложение в ряд интеграла ошибок и ограничившись первым членом разложения, (13) можно привести к виду

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau_1} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \exp(-\beta_1 \xi / \sqrt{\tau_1}), \quad (15)$$

где

$$\beta_1 = \theta_* / \Phi(\alpha/2\sqrt{\sigma_a}) \sqrt{\pi}; \quad \tau_1 = \sigma_a \tau.$$

Уравнение (15) с граничным и начальным условиями (14) имеет решение [7]:

$$\theta(\xi, \tau_1) = \varphi(\xi, \tau_1) + \int_0^{\tau_1} \frac{\partial F(\xi, \tau_1 - \lambda, \lambda_1)}{\partial \tau_1} d\lambda,$$

где $\varphi(\xi, \tau_1)$ удовлетворяет уравнению без экспоненциального члена и условиям (14) и имеет вид $\varphi(\xi, \tau_1) = -\theta_n \Phi\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau_1}}\right)$, а функция $F(\xi, \lambda, \tau_1)$ определяется выражением [7]

$$F(\xi, \lambda, \tau_1) = \frac{\lambda}{\beta_1^2} \left\{ \operatorname{erfc} \frac{\xi}{2\tau_1^{1/2}} - \exp \left(-\frac{\beta_1 \xi}{\lambda^{1/2}} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \exp \left(\frac{\beta_1^2 \tau_1}{\lambda} - \frac{\beta_1 \xi}{\lambda^{1/2}} \right) \operatorname{erfc} \left[\beta_1 \left(\frac{\tau_1}{\lambda} \right)^{1/2} - \frac{\xi}{2\tau_1^{1/2}} \right] - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \exp \left(\frac{\beta_1^2 \tau_1}{\lambda} + \frac{\beta_1 \xi}{\lambda^{1/2}} \right) \operatorname{erfc} \left[\beta_1 \left(\frac{\tau_1}{\lambda} \right)^{1/2} + \frac{\xi}{2\tau_1^{1/2}} \right] \right\}.$$

Согласно [6], после несложных преобразований, учитывая, что обычно в практических задачах $\beta_1 \gg 1$, имеем

$$\frac{\partial \theta}{\partial \xi}(0, \tau_1) = -\frac{\theta_n}{\sqrt{\pi \tau_1}} + \frac{\Phi \left(\frac{\alpha}{2 \sqrt{\sigma_a}} \right)}{\theta_*} \sqrt{\pi \tau_1}.$$

Выбирая в качестве критерия зажигания условие $\frac{\partial \theta}{\partial \xi}(0, \tau_1) = 0$, получаем следующие выражения для характеристик зажигания:

$$\tau_3 = \frac{\theta_n \theta_*}{\pi \sigma_a} \cdot \frac{1}{\Phi \left(\alpha/2 \sqrt{\sigma_a} \right)}; \\ Q_s = 2 \sqrt{\tau_3} \left(\frac{\theta_n}{\sqrt{\pi \sigma_a}} - \frac{1}{3} \sqrt{\pi \sigma_a} \cdot \frac{\Phi \left(\alpha/2 \sqrt{\sigma_a} \right)}{\theta_*} \tau_3 \right) = \\ = \frac{4}{3} \frac{\theta_n}{\pi \sigma_a} \sqrt{\frac{\theta_* \theta_n}{\Phi \left(\alpha/2 \sqrt{\sigma_a} \right)}}; \\ \xi_{*3} = \alpha \sqrt{\tau_3}. \quad (16)$$

Применение указанного метода к уравнению теплового баланса для старой фазы с экспоненциальным членом, куда подставлено вместо θ выражение (10), приводит к соотношениям:

$$\tau_3 = \frac{\theta_* \theta_n}{\pi \sqrt{\sigma_a}} \cdot \frac{1}{\Phi \left(\alpha/2 \sqrt{\sigma_a} \right)}; Q_s = \frac{4}{3} \frac{\theta_n}{\pi} \left(\frac{\theta_* \theta_n}{\sqrt{\sigma_a}} \cdot \frac{1}{\Phi \left(\alpha/2 \sqrt{\sigma_a} \right)} \right)^{1/2}. \quad (17)$$

При $\sigma_a = 1$ (16) и (17) совпадают.

Для определенной области изменения параметров решение можно получить с использованием квазистационарного приближения. Рассмотрим стационарную задачу о воспламенении бесконечного плоскопараллельного слоя новой фазы, на поверхностях которого поддерживаются постоянные температуры. Имеем уравнение

$$\frac{d^2 \theta}{d \xi^2} + e^\theta = 0$$

с граничными условиями: $\xi=0, \theta=0; \xi=\xi_*, \theta=-\theta_*$. Его решение:

$$e^\theta = \frac{a}{\operatorname{ch}^2 \left(b \pm \sqrt{\frac{a}{2}} \xi \right)},$$

где постоянные интегрирования a и b связаны соотношениями:

$$a = \operatorname{ch}^2 b, \\ e^{-\theta_*} = \frac{\operatorname{ch}^2 b}{\operatorname{ch}^2 \left(b \pm \sqrt{\frac{a}{2}} \xi_* \right)}. \quad (18)$$

Согласно [8], при достаточно больших значениях θ_* , когда реакцией у холодной стенки можно пренебречь (предельный переход к зажиганию горячей поверхностью), критическое условие соответствует величине $a \rightarrow 1$, следовательно, $b \rightarrow 0$. Тогда из (18) получаем

$$\xi_{* \text{ кр}} \approx \sqrt{2} \operatorname{arch} (e^{\theta_*/2}).$$

Положив $\xi_{* \text{ кр}} = \alpha \sqrt{\tau_3}$, найдем время задержки. При этом α определяется из условия (9) на границе фазового перехода, где $\theta_2 = -\theta_*$, а θ_1 есть решение уравнения

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial \xi^2}; \quad \xi = \xi_* = \text{const}, \quad \theta = -\theta_*; \quad \xi = \infty, \quad \theta = -\theta_n;$$

$$\tau = 0, \quad \theta = -\theta_n;$$

$$\theta_1 = -\theta_n + (\theta_n - \theta_*) \Phi^* \left(\frac{\xi - \xi_*}{2 \sqrt{\tau}} \right).$$

Для α имеем

$$-\frac{\theta_n - \theta_*}{\sqrt{\pi \tau}} + \sigma_\lambda \frac{\theta_*}{\xi_*} = \Lambda \frac{d \xi_*}{d \tau}. \quad (19)$$

Откуда

$$\alpha = \frac{\theta_n - \theta_*}{\sqrt{\pi} \Lambda} + \sqrt{\frac{(\theta_n - \theta_*)^2}{\Lambda^2 \pi} + \frac{2 \sigma_\lambda \theta_*}{\Lambda}}. \quad (20)$$

Выражение для τ_3 можно уточнить следующим образом. Запишем ξ_* в виде $\xi_* = \xi_*^{(1)} + \xi_*^{(2)}$, где $\xi_*^{(1)} = \alpha \sqrt{\tau}$, а $\xi_*^{(2)}$ — величина, малая по сравнению с $\xi_*^{(1)}$.

В условие (15) вместо θ_2 подставляется значение

$$\theta_2 = \left(\frac{\xi_*}{\theta_*} \right)^2 \left[1 - \exp \left(-\theta_* \frac{\xi}{\xi_*} \right) \right] + \frac{\xi}{\xi_*} \left\{ \left(\frac{\xi_*}{\theta_*} \right)^2 [\exp(-\theta_*) - 1] - \theta_* \right\},$$

удовлетворяющее уравнению

$$\frac{d^2 \theta_2}{d \xi^2} = -\exp \left(-\theta_* \frac{\xi}{\xi_*} \right); \quad \xi = 0, \quad \theta = 0; \quad \xi = \xi_*, \quad \theta = -\theta_*.$$

Если пренебречь членами второго порядка малости, условие (9) приводится к виду

$$-\frac{\theta_n - \theta_*}{\sqrt{\pi \tau}} - \sigma_\lambda \left\{ \frac{\xi_*^{(1)}}{\theta_*} \exp(-\theta_*) + \frac{\xi_*^{(1)}}{\theta_*^2} (e^{-\theta_*} - 1) - \frac{\theta_*}{\xi_*^{(1)}} \left(1 - \frac{\xi_*^{(1)}}{\xi_*^{(2)}} \right) \right\} = \Lambda \left(\frac{d \xi_*^{(1)}}{d \tau} + \frac{d \xi_*^{(2)}}{d \tau} \right).$$

Исключив члены, удовлетворяющие (19), получим

$$\frac{d \xi_*^{(2)}}{d \tau} = b \sqrt{\tau} - c \frac{\xi_*^{(2)}}{\tau}; \quad \tau = 0, \quad \xi_*^{(2)} = 0, \quad (21)$$

где

$$b = -\frac{\sigma_\lambda \alpha}{\Lambda} \left(\frac{e^{-\theta_*}}{\theta_*} + \frac{e^{-\theta_*} - 1}{\theta_*^2} \right); \quad c = \frac{\sigma_\lambda \theta_*}{\Lambda \alpha^2}.$$

Уравнение (21) легко решается с помощью подстановки $x = \tau^c \xi_*^{(2)}$. Окончательно получим:

$$\xi_*^{(2)} = \frac{b}{c + 1,5} \tau^{3/2},$$

$$\xi_{* \text{ кр}} = \sqrt{2} \operatorname{arch} (e^{\theta_*/2}) = \sqrt{\tau_3} \left(\alpha + \frac{b}{c + 1,5} \tau_3 \right),$$

где α удовлетворяет (20).

Найденное решение применимо для случая $\sigma_a \cong 1$, так как в использованные уравнения этот параметр не входит. Точность его зависит от того, насколько действительное распределение температуры в новой фазе близко к линейному. В случае инертного тела оно описывается (при $\sigma_a \cong 1$) формулой

$$\theta_2 = - \frac{\theta_*}{\Phi(\alpha/2)} \Phi(\xi/2 \sqrt{\tau}). \quad (22)$$

Учитывая соотношение $\xi_* = \alpha \sqrt{\tau}$, имеем

$$\theta_2 = - \frac{\theta_*}{\Phi(\alpha/2)} \Phi\left(\frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\xi}{\xi_*}\right). \quad (23)$$

Для значений $\frac{\alpha}{2} \ll 1$, разлагая функции ошибок в (23) в ряд и ограничиваясь первым членом разложения, получаем $\theta_2 \cong -\theta_* \frac{\xi}{\xi_*}$, т. е. использованное нами линейное распределение температур. Аналогичная оценка, по-видимому, справедлива и для реагирующей среды. Малые значения α физически соответствуют малым скоростям перемещения границы фазового превращения.

В случае больших значений α (малые Λ , θ_* близко к θ_n), когда граница фазового перехода движется быстро и к моменту зажигания успевает уйти достаточно далеко от поверхности вещества, наличием старой фазы можно пренебречь. Тогда температуру во всей зоне протекания процесса можно описывать одним соотношением (22), которое с точностью до постоянной совпадает с выражением $\theta = -\theta_n \Phi(\xi/2 \sqrt{\tau})$ для температуры инертного тела без фазового перехода [7]. Заменяя в решении соответствующей задачи о зажигании без фазового перехода θ_n на $\theta_*/\Phi\left(\frac{\alpha}{2}\right)$, для времени задержки получаем соотношение

$$\tau_3 = \frac{\theta_*^2}{\pi \Phi^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)},$$

которое можно вывести из (12), полагая $\sigma_a = 1$, $\omega = 0$.

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ

Задача решалась на ЭВМ методом сквозного счета [9, 10]. Дадим иную форму записи задачи. Введем функцию теплосодержания

$$H(T) = \int_0^T c(T) \rho(T) dT + Q_* \rho \eta (T - T_*),$$

где

$$c(T) \rho(T) = \begin{cases} (c\rho)_1, & T_n < T < T_*, \\ (c\rho)_2, & T > T_*; \end{cases}$$

$$\eta(T - T_*) = \begin{cases} 1, & T \geq T_*, \\ 0, & T < T_* \end{cases}$$

и запишем уравнение полной энергии с учетом фазового превращения в веществе

$$\frac{\partial H(T)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right] + f(T), \quad (24)$$

где

$$\lambda(T) = \begin{cases} \lambda_1, & T_n < T < T_*, \\ \lambda_2, & T > T_*; \end{cases}$$

$$f(T) = \begin{cases} 0, & T_n < T < T_*, \\ Q k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), & T > T_*. \end{cases}$$

Легко показать, что из (24) следуют уравнения (1), (2) и условие (7) на границе фазового перехода (см., например, [9]).

Итак, задача свелась к решению уравнения (24) с граничными условиями (3), (4) и начальным условием (8). Поскольку при $T=T_*$ функции $H(T)$, $\lambda(T)$, $f(T)$ терпят разрыв, целесообразно их сгладить и решать сглаженную задачу

$$\frac{\partial \tilde{H}(T)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{\lambda}(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \tilde{f}(T),$$

где $\tilde{H}(T)$, $\tilde{\lambda}(T)$, $\tilde{f}(T)$ — сглаженные функции.

В [11] показано, что решение сглаженной задачи (3), (4), (8), (24) сводится к решению задачи (1)–(8).

До момента времени t_1 , определяемого достижением на границе $x=0$ температуры фазового перехода, решение находилось в квадратурах. Далее к сглаженной задаче применялась неявная разностная схема. Полученная при этом нелинейная краевая задача решалась методом итераций с прогонкой. Вопросы сходимости решения разностной задачи такого типа к решению задачи (1)–(8) исследованы в [10].

На ЭВМ был просчитан ряд вариантов для широкого диапазона изменения параметров: $\theta_n = 10 - 30$, $\Lambda = 0,1 - 50$, $\sigma_a = 0,1 - 10$, $\sigma_\lambda = 0,1 - 10$. Величина θ_* варьировалась в пределах $2 \leq \theta_* < \theta_n$. Наименьшее значение θ_* выбиралось из условия, чтобы скоростью химической реакции при температуре фазового перехода можно было пренебречь по сравнению со скоростью при температуре внешней среды. Параметр β фиксировался, поскольку рассматривались нормальные режимы зажигания.

Основные характеристики процесса зажигания для ряда рассчитанных вариантов приведены в табл. 1. Типичные расчетные нестационарные поля температур в веществе и временная зависимость координаты фронта фазового превращения приведены на рис. 1 и 2. Точность машинного счета основных величин (θ , τ_z , ξ_z , ξ_{*z}) составляла $\sim 10\%$.

Сопоставление приближенных решений с машинным счетом для различных значений Λ показано на рис. 3. Наилучшее согласие с численным счетом дает формула (16), полученная с использованием метода Энига. Формулы же (12), (23), так же как выведенная в работе [3],

Таблица 1

 $\beta=0,025 \quad H=1000$

θ_H	θ_*	Λ	σ_a	σ_λ	τ_3	ξ_{*3}	Q_s	ξ_3
15,67	14,2	0,1	1,0	1,2	72,7	23,26	100,5	1,31
15,67	14,2	1,0	1,0	1,0	76,0	22,28	110,2	1,31
15,67	6,83	10,0	1,0	1,2	83,8	7,37	123,7	1,31
15,67	14,2	1,0	1,0	2,0	72,2	23,42	103,9	1,31
15,67	14,2	1,0	2,0	1,0	44,1	17,69	65,2	1,31
20,0	14,2	1,0	1,0	1,0	111,5	15,73	172,4	1,31
15,67	14,2	1,0	1,0	0,5	86,3	18,35	134,9	1,31
15,67	9,13	1,0	1,0	1,0	77,0	10,49	116,3	1,31
15,67	14,2	1,0	0,5	1,0	139,0	27,03	197,6	1,31
15,67	2,16	10,0	1,0	1,0	93,2	3,77	123,1	1,31
10,0	9,0	0,36	1,0	1,0	37,65	—	—	—
30,0	28,0	50,0	0,5	0,5	560,3	31,78	2211,2	1,31
30,0	4,2	0,1	1,0	1,0	217,5	5,24	374,1	1,31
15,67	14,2	50,0	1,0	1,0	124,2	15,16	199,4	1,31
15,67	6,83	5,0	1,0	1,0	82,4	7,54	120,1	1,31
15,67	6,83	5,0	0,2	1,0	181,3	9,01	219,98	1,31
15,67	6,83	5,0	2,0	1,0	68,1	7,13	105,98	1,31
15,67	14,34	30,0	1,0	1,0	110,3	16,06	173,84	1,31
15,67	14,35	20,0	1,0	1,0	102,7	16,63	160,49	1,31
15,67	6,83	5,0	0,5	1,0	108,6	8,03	146,47	1,31
15,67	6,83	5,0	0,1	0,1	2168	7,21	3110	1,31
15,67	6,83	5,0	10,0	10,0	25,6	7,27	38,3	1,33
15,67	6,83	5,0	0,5	0,5	166,3	7,54	240,4	1,31
15,67	6,83	5,0	5,0	5,0	33,0	7,37	49,6	1,64
15,67	6,83	0,1	1,0	1,0	75,0	7,78	109,3	1,39
15,57	6,83	1,0	1,0	1,0	76,8	7,70	112,2	1,39
15,67	6,83	10,0	1,0	1,0	92,0	7,45	138,3	1,39
15,67	6,83	20,0	1,0	1,0	106,0	7,29	161,8	1,31
15,67	6,83	30,0	1,0	1,0	118,3	7,13	182,1	1,31

приводят к удовлетворительным результатам лишь для сравнительно небольших значений теплоты фазового перехода ($\Lambda \leq 5$). Времена задержки, полученные из критического условия самовоспламенения с использованием квазистационарного приближения, можно применять для $\Lambda \geq 20$, что соответствует области изменения $\alpha \leq 0,6$, где α рассчитывается по формуле (20). В случае, когда $\sigma_a \neq 1$, характеристики зажигания следует рассчитывать по формулам, являющимся комбинацией соотноше-

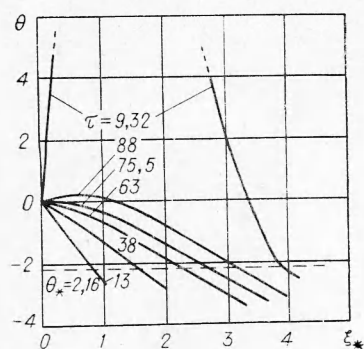


Рис. 1. Зависимость температуры в веществе от времени (машинный счет) при $\theta_H = 15,67$, $\sigma_a = \sigma_\lambda = 1$, $\theta_* = 2,16$, $\Lambda = 10$.

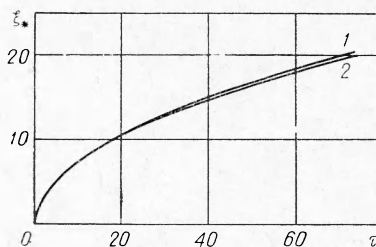


Рис. 2. Временная зависимость координаты фронта фазового превращения.

1 — машинный счет, $\theta_H = 15,67$,
 $\sigma_a = \sigma_\lambda = 1$, $\theta_* = 14,2$, $\Lambda = 0,1$;
 2 — аналитическое решение Стефана.

ний, полученных из решения методом Энига уравнений теплового баланса для старой и новой фаз. Они имеют следующий вид:

$$\tau_3 = \frac{\theta_n \theta_* (1 + \sqrt{\sigma_a})}{2\pi \sigma_a \Phi (\alpha/2 \sqrt{\sigma_a})}; \quad Q_s = \frac{2}{3} \frac{\theta_n}{\pi \sigma_a} \left(\frac{\theta_* \theta_n}{\Phi (\alpha/2 \sqrt{\sigma_a})} \right)^{1/2} (1 + \sigma_a^{3/4}). \quad (25)$$

В табл. 2 сравниваются значения τ_3 , определенные по формуле (25) и машинным счетом, в широком диапазоне изменения параметров.

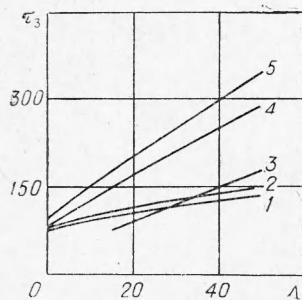


Рис. 3. Зависимость времени задержки от теплоты фазового перехода. 1 — машинный счет, $\theta_n = 15,67$, $\sigma_a = \sigma_\lambda = 1$, $\theta_* = 6,83$; 2 — решение методом Энига; 3 — квазистационарное приближение; 4 — расчет по формуле (12); 5 — расчет по формулам [3].

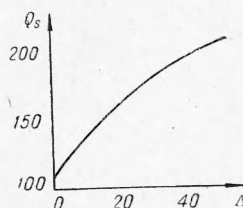


Рис. 4. Зависимость количества тепла, полученного веществом извне за время задержки, от теплоты фазового перехода, $\theta_n = 15,67$, $\sigma_a = \sigma_\lambda = 1$, $\theta_* = 6,83$.

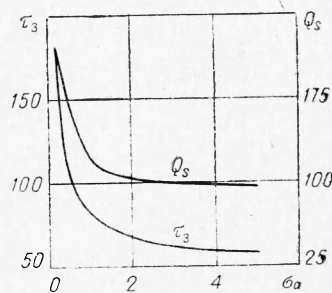


Рис. 5. Зависимость τ_3 и Q_s от параметра σ_a ; $\theta_n = 15,67$, $\sigma_\lambda = 1$, $\Delta = 5$, $\theta_* = 6,83$.

Анализ полученных в работе результатов позволяет отметить следующее. Время задержки зажигания (см. рис. 3), так же как количество подведенного извне тепла (рис. 4), монотонно возрастает с увеличением теплоты фазового перехода.

Таблица 2

θ_n	θ_*	Δ	σ_a	σ_λ	τ_3 маш	α по (21)	τ_3 прил
15,67	14,2	0,1	1,0	1,0	73,6	2,34	78,5
15,67	6,83	50,0	1,0	1,0	136,4	0,407	150,4
15,67	6,83	5,0	0,3	0,3	326,0	0,298	293,5
15,67	6,83	5,0	3,0	3,0	41,2	1,408	35,7
15,67	6,83	5,0	5,0	1,0	58,3	0,740	59,8
15,67	2,16	10,0	1,0	1,0	93,2	0,221	86,8
15,67	14,31	10,0	1,0	1,2	82,5	1,42	104,3
30,0	4,20	50,0	0,5	0,5	659,0	0,114	754,2
10,0	9,0	0,36	1,2	1,5	31,1	2,54	27,8

Как видно из рис. 5, время задержки и количество подведенного тепла резко возрастают, когда σ_a стремится к нулю, и слабо уменьшаются при $\sigma_a \gg 1$.

Аналогичный характер носят зависимости τ_3 и Q_s от параметра σ_λ (рис. 6 и 7). Интересно отметить, что соответствующие размерные ха-

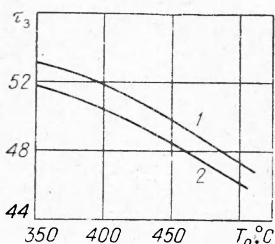
Таблица 3

λ , $\frac{\text{кал}}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}}$	c_2 , $\frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{град}}$	c_2 , $\frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{град}}$	ρ_1 , г/см^3	ρ_2 , г/см^3	Q_* , $\frac{\text{кал}}{\text{г}}$	E , $\frac{\text{кал}}{\text{моль}}$
$1,12 \cdot 10^{-3}$	0,309	0,365	1,95	1,76	21,8	30000

мония. Данные для расчета приведены в табл. 3¹. Теплофизические характеристики и теплота фазового превращения взяты из работ [12 и 13]. Что касается величины энергии активации, то, как известно (см., например, [14]), термическое разложение NH_4ClO_4 описывается довольно сложным уравнением, учитывающим роль простой и автокаталитической реакций, которые могут иметь различные энергии активации. Однако вследствие малой глубины предвзрывного разложения, характерной для процессов зажигания, вкладом автокаталитической реакции можно пренебречь и с достаточной степенью точности считать, что разложение происходит по уравнению реакции нулевого порядка с указанным в табл. 3 значением E .

Рис. 9. Время задержки зажигания NH_4ClO_4 как функция температуры среды.

1 — с фазовым переходом,
2 — без фазового перехода;
 $\tau_3 = \theta_H^2 / \pi$.



Полученные результаты (рис. 9) показывают, что влияние фазового перехода перхлората аммония в рассмотренных условиях несущественно и для расчета основных характеристик зажигания можно пользоваться обычными соотношениями тепловой теории.

Поступила в редакцию 15/V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 11—12.
2. В. В. Либрович. ПМТФ, 1963, 6.
3. А. М. Гришин. ПМТФ, 1966, 5.
4. А. Н. Тихонов, А. А. Самарский. Уравнения математической физики. М., ГИТТЛ, 1953.
5. А. Э. Аверсон, В. В. Барзыкина, А. Г. Мержанов. ДАН СССР, 1968, 178, 1.
6. J. W. Enig. J. Chem. Phys., 1964, 41, 12, 4012.
7. Г. Карслоу, Д. Егер. Теплопроводность твердых тел. М., «Наука», 1964.
8. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
9. А. А. Самарский, Б. Д. Моисеенко. Ж. вычисл. матем. и матем. физ., 1965, 5, 5, 816.
10. Б. М. Будаков, Е. Н. Соловьева, А. Б. Успенский. Ж. вычисл. матем. и матем. физ., 1965, 5, 5, 828.
11. О. А. Олейник. Докл. АН СССР, 1960, 135, 5, 1054.
12. M. M. Markowitz, D. A. Borysta. AIAA J., 1962, 32, 2.
13. M. W. Evans, R. V. Beuer, L. McCulley. J. Chem. Phys., 1964, 40, 9, 2431.
14. Г. Б. Манелис, Ю. И. Рубцов. ЖФХ, 1966, XI, 4, 770.

¹ Изменение плотности при фазовом переходе легко можно учесть [7]. При этом только уравнение для α будет иметь более сложный вид:

$$\frac{(\theta_* - \theta_H) e^{-\left[\frac{\alpha}{2} + \alpha(\sigma_p - 1) \sqrt{\frac{\alpha}{\delta_a}}\right]^2}}{\Phi_* \left\{ \frac{\alpha}{2} + \alpha(\sigma_p - 1) \sqrt{\frac{\alpha}{\delta_a}} \right\}} + \sigma_\lambda \frac{\theta_* e^{-\alpha^2/4\sigma_a}}{\Phi(\alpha/2 \sqrt{\sigma_a}) \sqrt{\sigma_a}} = \Lambda \cdot \alpha \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2},$$

где

$$\sigma_p = \frac{\rho_2}{\rho_1}; \quad \Lambda = \frac{Q_* \rho_2 E}{c_1 \rho_1 R T_0^2}.$$