

105. G. Emanuel. J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 1971, **11**, 1481.
 106. T. A. Cool, R. R. Stephens. J. Chem. Phys., 1969, **51**, 5175; Appl. Phys. Lett., 1970, **16**, 55.
 107. Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, и др. ЖЭТФ, 1971, **61**, 97.
 108. Н. Г. Басов, В. В. Громов, и др. Письма в ЖЭТФ, 1971, **13**, 496.
 109. T. A. Cool, J. A. Shirley, R. R. Stephens. Appl. Phys. Lett. 1970, **17**, 278; также: AIAA Paper N 71—27 (1971), перевод ЭИ «Квантовая радиотехника», 1971, **30**, 1.
 110. R. A. Meinzer. Intern. J. Chem. Kinetics, 1970, **2**, 335.
 111. J. R. Airey, S. F. McKay. Appl. Phys. Lett., 1969, **15**, 401.
 112. K. D. Foster, G. H. Kimbell. J. Chem. Phys., 1970, **53**, 2539.
 113. N. Djecu, H. S. Pilloff, S. K. Searles. Appl. Phys. Lett., 1971, **18**, 538; 1971, **19**, 9.
 114. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1958.
 115. W. P. Wood, J. Heicklen. J. Phys. Chem., 1971, **75**, 861.
 116. D. V. Sheen. J. Chem. Phys., 1970, **52**, 648.
 117. Р. И. Солоухин, Ю. А. Якоби. ПМТФ, 1972, **2**.
 118. S. J. Arnold, G. H. Kimbell. Appl. Phys. Lett., 1969, **15**, 351.
 119. C. Wittig, J. C. Hassler, P. D. Coleman. Appl. Phys. Lett., 1970, **16**, 117; Nature, 1970, **226**, 845; J. Chem. Phys., 1971, **55**, 5523.
 120. W. G. Jeffers, C. E. Wiswall. Appl. Phys. Lett., 1970, **17**, 67.
 121. B. Ahlborn. Pulsed chemical CO laser with transverse flow. Preprint IPP IV/13, 1971.
 122. J. E. Brandelik, J. D. Barry, W. E. Boney. Appl. Phys. Lett., 1971, **19**, 141.
 123. C. J. Ultee. Rev. Sci. Instr., 1971, **42**, 1174.
 124. J. A. Glaze, J. Finzi, W. F. Krupke. Appl. Phys. Lett., 1971 **18** 173.
 125. J. A. Glaze. Appl. Phys. Lett., 1971, **19**, 135.
 126. J. J. Hinchey, C. M. Banas. Appl. Phys. Lett., 1970, **17**, 386; Microwaves, 1971, **10**, 18.
 127. R. R. Stephens, T. A. Cool. Rev. Scient. Instr., 1971, **42**, 1489.
 128. D. J. Spencer, T. A. Jacobs, a. o. Intern. J. Chem. Kinetics, 1969, **1**, 493; Appl. Phys. Lett., 1970, **16**, 235, **16**, 384.

УДК 536.46+541.124

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ФРОНТА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЯХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КОМПОНЕНТ ЧЕРЕЗ СЛОЙ ТУГОПЛАВКОГО ПРОДУКТА

*А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова, А. Г. Мержанов,
 Б. И. Хайкин, К. Г. Шкадинский*
 (Москва)

В работах [1—3] было показано, что закономерности распространения фронта экзотермической реакции в гомогенной конденсированной среде соответствуют основным положениям тепловой теории горения Я. Б. Зельдовича — Д. А. Франк-Каменецкого [4, 5]. При этом предполагалось, что кинетика реакции в конденсированных системах может быть представлена в виде:

$$W = k_0 \cdot \exp(-E/RT)(1 - \eta)^n, \quad (1)$$

где W — скорость реакции; k_0 — предэкспонент; E — энергия активации; T — температура; η — глубина превращения; n — порядок реакции ($n=0, 1, 2$).

Применительно к конденсированным смесям выражение (1) для скорости реакции имеет смысл лишь в том случае, если все компоненты

смеси плавятся и успевают смешаться в зоне прогрева, в результате чего реакция приобретает гомогенный характер.

Распространен, однако, и другой случай, когда, по крайней мере, один из исходных компонентов не плавится в зоне горения, причем образующийся продукт также является тугоплавким. Подобная ситуация часто встречается при горении систем, используемых для синтеза тугоплавких соединений в волне горения [6], и иногда при горении термитов.

В этом случае смешение компонент в зоне прогрева, находящейся перед зоной реакции, произойти не может. Реакция происходит вследствие переноса компонент через слой образовавшегося продукта. Система является существенно гетерогенной. Скорость взаимодействия через слой продуктов, учитывающая диффузионное торможение этого слоя, описывается кинетическими законами вида:

$$W = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot e^{-\sigma\delta} \cdot \delta^{-n}. \quad (2)$$

Здесь W — скорость реакции отнесения к единице поверхности; δ — толщина слоя продукта; σ , n — кинетические параметры. Наиболее распространенными кинетическими законами являются «линейный» ($\sigma=0$, $n=0$), «параболический» ($\sigma=0$, $n=1$), «кубический» ($\sigma=0$, $n=2$) и «логарифмический» ($\sigma>0$, $n=0$)¹. Перечисленные законы соответствуют различным представлениям о механизме переноса и структуре нарастающего слоя продуктов и могут быть выведены теоретически [7—10].

Целью настоящей работы является выяснение особенностей распространения фронта горения в конденсированных смесях, обусловленных спецификой взаимодействия компонент через слой продукта. Рассмотрение проведем на примере степенных ($\sigma=0$, $n>0$) и экспоненциальных ($\sigma>0$, $n=0$) кинетических законов.

Постановка задачи. В отличие от объемных реакций скорость взаимодействия через слой продукта зависит не от относительного, а от абсолютного количества прореагировавшего вещества, которое определяет толщину слоя продукта, разделяющего реагирующие компоненты. При заданном кинетическом законе реакционная способность рассматриваемой конденсированной смеси определяется характерным размером частиц $r_{эф}$ — параметром, характеризующим толщину слоя продукта, нарастающего в процессе реакции. Для реальных образцов, спрессованных из частиц различного размера и формы и имеющих произвольную укладку, определить $r_{эф}$ теоретически не представляется возможным. В общем случае можно лишь отметить, что характерный размер частиц некоторым образом коррелирует с дисперсностью исходных порошков: чем крупнее частицы, тем больше $r_{эф}$.

В целях упрощения задачи будем рассматривать следующую модель гетерогенной системы в реакционной зоне: твердые частицы одного реагента погружены в однородную среду из другого реагента. По мере протекания реакции поверхностные слои реагирующей частицы заменяются слоем продуктов реакции, который разделяет реагирующие компоненты. Такая модель, по-видимому, близка к реальности в следующих случаях:

¹ Названия «логарифмический», «параболический» и т. д. широко употребляются в литературе по кинетике взаимодействия через слой продукта и связаны с интегральным видом соответствующих законов. Вместо этих терминов ниже будут употребляться термины «экспоненциальный», «степенной», более соответствующие дифференциальной форме записи кинетических законов.

1) один из компонентов в исходном состоянии является жидким или газообразным¹;

2) в исходном состоянии оба компонента твердые, но в зоне прогрева один из компонентов плавится;

3) оба компонента остаются твердыми в зоне реакции, но размеры частиц одного из реагентов значительно меньше размеров другого.

Характерный размер частиц в рассматриваемой модели (если все частицы одинаковы) зависит не только от их размера, но и от их геометрической формы. В простейшем случае плоских частиц (один из геометрических размеров много меньше двух других) характерным размером является их «полутолщина» $l/2$. Помимо однозначности в выборе характерного размера рассматриваемой гетерогенной системы, предположение о плоской форме частиц позволяет не учитывать изменение площади реагирующей поверхности по мере протекания реакции. Относительно величины l будем предполагать, что она достаточно мала для того, чтобы пренебречь распределением температуры по толщине частицы ($l \ll a/u$, где a — температуропроводность, u — скорость горения). Не будем учитывать также изменение плотности в результате реакции.

В этих предположениях объемную скорость тепловыделения можно представить в виде

$$\Phi = Q \cdot k \cdot r_{\text{эф}}^{-(n+1)} \cdot e^{-E/RT} \cdot e^{-m\eta} \cdot \eta^{-n} (\eta < 1); \quad \Phi(\eta, T) \equiv 0 (\eta \geq 1), \quad (3)$$

где Q — тепловой эффект реакции; $k = k_0 \cdot S \cdot r_{\text{эф}}$; S — удельная поверхность частиц ($S \sim r_{\text{эф}}^{-1}$); $r_{\text{эф}} = l/2$; $\eta = \delta/r_{\text{эф}}$ — глубина превращения, $m = \sigma r_{\text{эф}}$.

Выражение (3) для $\Phi(T, \eta)$ отличается от обычно рассматриваемых в горении функций тепловыделения не только видом зависимости $\Phi(\eta)$, но и тем, что в условиях реагирования через слой продукта реальный смысл могут иметь большие значения m , в результате чего $\Phi(\eta)$ может оказаться сильно зависящей не только от температуры, как это обычно принимается в горении, но и от η (т. е. возможно сильное торможение скорости реакции по мере увеличения глубины превращения).

Стационарное распространение фронта экзотермической реакции в конденсированной среде описывается следующей системой уравнений:

$$-a \frac{d^2T}{dx^2} + u \frac{dT}{dx} = \frac{1}{c} \Phi(T, \eta), \quad (4)$$

$$u \frac{d\eta}{dx} = \frac{1}{Q} \Phi(T, \eta) \quad (5)$$

с граничными условиями:

$$x = -\infty, \quad \eta = 0, \quad T = T_n; \quad x = \infty, \quad \eta = 1, \quad T = T_r = T_n + Q/c. \quad (6)$$

Здесь T_n — начальная температура; c — теплоемкость; T_r — адиабатическая температура горения. Функция тепловыделения $\Phi(T, \eta)$ в рассматриваемом случае задается выражением (3). Для определения скорости горения систему (4), (5) удобно свести к одному уравнению [3]. Исключая с помощью (5) из уравнения (4) источник и интегрируя полученное значение от $-\infty$ до x , получим

$$(u/a) [(T - T_n) - (Q/c)\eta] = dT/dx. \quad (7)$$

¹ Для таких систем рассматриваемая модель горения применима при условии что подвод фильтрацией газообразного компонента в зону реакции не лимитирует скорости взаимодействия.

Разделив почленно (6) и (7), приходим к уравнению

$$\frac{d\eta}{dT} = (a/u^2 Q) \frac{\Phi(T, \eta)}{(T - T_n) - (Q/c)\eta} \quad (8)$$

Решение уравнения (8) должно удовлетворять граничным условиям

$$\eta = 0, \quad T = T_n; \quad \eta = 1, \quad T = T_r. \quad (9)$$

Сильные и слабые кинетические зависимости. При $m=0, n=0$ $\Phi(T, \eta)$ соответствует хорошо изученному случаю реакции нулевого порядка. Скорость горения в этом случае определяется аналитически на основе представления об узости зоны реакции [4, 5]. Можно предположить, что приближение узкой зоны остается справедливым и для некоторых значений m, n , отличных от нуля ($m, n > 0$). В соответствии с допущением о том, что реакция происходит в узкой температурной зоне вблизи T_r , температуру T в знаменателе (8) заменяем на T_r , после чего уравнение легко интегрируется. В результате для степенных ($n > 0, m = 0$) и экспоненциальных ($m > 0, n = 0$) кинетических законов соответственно получим

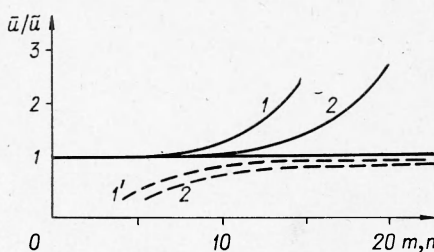


Рис. 1. Отношение точного значения скорости u к приближенному (\bar{u}).
1, 1' — $m=0, n>0$; 2, 2' — $n=0, m>0$.

$$\tilde{u}_n^2 = k \cdot a \cdot r_{эф}^{-(n+1)} (cRT_r^2/Q \cdot E) \cdot \exp(-E/RT_r) (n+1)(n+2), \quad (10)$$

$$\tilde{u}_m^2 = k \cdot a \cdot r_{эф}^{-1} (cRT_r^2/Q \cdot E) \cdot \exp(-E/RT_r) \frac{m_2}{\exp(m) - 1 - m}. \quad (11)$$

Выражения (10), (11) имеют тот же вид, что и формулы для скорости горения гомогенно реагирующих систем. При изменении каких-либо параметров системы скорость горения, как и в случае гомогенных систем, наиболее чувствительна к изменениям конечной температуры, поскольку зависит от нее экспоненциально. Гетерогенность системы проявляется через зависимость скорости горения от характерного размера частиц $r_{эф}$. Так, например, для параболического закона ($n=1, m=0$) $u \sim r_{эф}^{-1}$.

Для определения границ применимости допущений, сделанных при выводе (10), (11), уравнение (8) интегрировалось численно при различных значениях m, n . Результаты расчета представлены на рис. 1, 2, 3. ($E/RT_r=10, Q/cT_r=0,9$). Сплошные кривые на рис. 1 показывают отклонение точного значения скорости (u) от приближенного, рассчитанного по формулам (10), (11). При небольших значениях m, n совпадение точного и приближенного решений достаточно хорошее, по мере увеличения параметров m, n различие между ними возрастает¹.

Отклонение истинной скорости горения от значения, полученного в приближении узкой зоны, свидетельствует о том, что с возрастанием m, n предположение об определяющей роли зоны реакции вблизи T_r

¹ Реальный смысл имеют, по-видимому, лишь большие значения m . Большие n рассматриваются для того, чтобы показать, что качественные особенности распространения фронта при больших значениях m не связаны с конкретным видом кинетической функции, а характерны для сильного торможения при любых кинетических законах.

на скорость горения становится неправомерным. Для выяснения влияния зоны максимальной температуры на скорость распространения фронта проводились расчеты по определению скорости горения в предположении, что функция тепловыделения обращается в нуль при $\eta = \eta_K < 1$ (конечная температура при этом уменьшается до значения $T'_T = T_H + (Q/c)\eta_K^2$).

На рис. 2, 3 показано относительное уменьшение скорости $\alpha(\eta_K) = u(\eta_K)/u(1)$ для различных значений глубин η_K , при которых происходит обрыв функции тепловыделения. В зависимости от величины параметров m, n можно выделить два качественно различных вида кривых $\alpha(\eta_K)$. При малых значениях m, n (при которых справедливы формулы (10), (11)) скорость горения резко (экспоненциально) падает с умень-

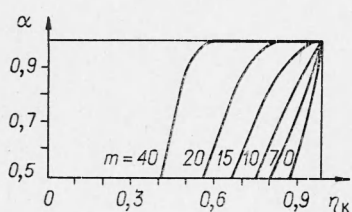


Рис. 2. Зависимость $\alpha(\eta_K) = u(\eta_K)/u(1)$ при различных значениях m ($W \sim \exp[-E/RT - m\eta]$).

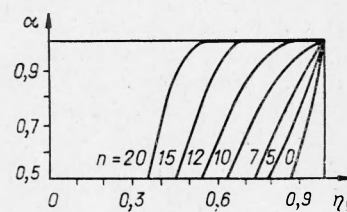


Рис. 3. Зависимость $\alpha(\eta_K) = u(\eta_K)/u(1)$ при различных значениях n ($W \sim \exp(-E/RT)\eta^{-n}$).

шением величины η_K (и, следовательно, температуры горения). При больших значениях m, n на кривой $\alpha(\eta_K)$ имеется плато — изменение конечной температуры не сказывается на скорости горения. Промежуточным значениям m, n соответствует переходная форма кривых $\alpha(\eta_K)$. В соответствии с двумя типами кривых $\alpha(\eta_K)$ можно говорить о слабых и сильных зависимостях кинетической функции (с точки зрения закономерностей распространения фронта горения) от глубины превращения.

В первом случае скорость реакции определяется в основном температурой горения и картина распространения фронта та же, что и в теории Я. Б. Зельдовича — Д. А. Франк-Каменецкого (реакция сосредоточена в узкой зоне вблизи максимальной температуры, при изменении последней скорость горения меняется экспоненциально). Конкретный вид функции $\Phi(\eta)$ влияет только на значение численного коэффициента в выражении для скорости горения. В случае сильных кинетических зависимостей падения скорости реакции по мере увеличения глубины превращения приводит к тому, что зона наибольшей скорости тепловыделения приходится на температуры существенно меньшие максимальной, поэтому зона максимальной температуры более не является ответственной за скорость распространения фронта. Далее случай сильной кинетической зависимости будет рассмотрен более подробно на примере экспоненциального закона ($m \gg 1, n = 0$).

Распространение фронта горения при сильной зависимости скорости химической реакции от глубины превращения. Для исследования особенностей распространения фронта реакции в случае сильных кинетических

² Подобную обрезку источника тепловыделения формально можно сравнить с явлением диспергирования у порохов [11, 12].

тических зависимостей систему (5)–(7) запишем в следующем безразмерном виде:

$$-\frac{d^2\theta}{d\xi^2} + \omega \frac{d\theta}{d\xi} = \varphi(\theta, z); \quad \omega \frac{dz}{d\xi} = \varphi(\theta, z), \quad (14)$$

$$\varphi(\theta, z) = \exp\{\theta/(1 + \beta\theta) + (1 - z)\} (\theta < \theta_r); \quad \varphi(\theta, z) = 0 \quad (\theta = \theta_r),$$

$$\xi \rightarrow -\infty : \theta = -\theta_n, \quad z = 0; \quad \xi \rightarrow \infty : \theta = \theta_r, \quad z = \theta_n + \theta_r,$$

где

$$\xi = x/x_*; \quad \omega = ux_*/a; \quad x_* = \{(a/mk) \cdot \exp(E/RT_* + 1)\}^{1/2};$$

$$\theta = E(T - T_*)/RT_*^2; \quad z = m\eta; \quad \beta = RT_*/E;$$

$$\theta_n = E(T_* - T_n)/RT_*^2; \quad \theta_r = m - \theta_n;$$

T_n — начальная температура образца. В качестве масштабной температуры в (14) выбрана величина $T_* = (QE/Rcm)^{1/2}$. При таком выборе T_* в уравнениях остается лишь один независимый параметр (β). Масштабная температура T_* имеет смысл температуры, при которой в условиях адиабатического протекания реакции достигается максимум $\Phi(T, \eta)$. Если величина параметра невелика ($m \sim 1$), то T_* больше, чем температура горения $T_r = T_n + Q/c(E/R \gg Q/c \gg T_n)$, и $\theta_r < 0$. Если же скорость тепловыделения сильно зависит от глубины превращения ($m \gg 1$), то T_* может оказаться меньше, чем T_r ($\theta_r > 0$). Для непосредственной оценки удобно ввести параметр:

$$\alpha = \theta_n / (\theta_n + \theta_r) \approx (cE/mRQ)^{1/2}. \quad (15)$$

Если $\alpha < 1$, то $T_r > T_*$. Для $\alpha \gg 1$ величина T_* превышает T_r на много температурных интервалов RT_*^2/E и использование T_* в качестве масштабной температуры нецелесообразно.

В результате решения краевой задачи (14) безразмерная скорость горения ω должна быть определена как функция параметров $\beta, \theta_n, \theta_r$. Можно показать, что зависимость $\omega(\theta_r)$ при возрастании θ_r насыщается¹.

Для доказательства этого утверждения достаточно убедиться в существовании конечного значения ω , отвечающего решению краевой задачи (14) при $\theta_r \rightarrow \infty$. Это значение ω в дальнейшем будем обозначать через ω_∞ . Доказательство существования и единственности ω_∞ приведено в Приложении. Там же получено приближенное выражение для ω_∞ :

$$\omega_\infty \approx \exp(\theta_n/2 + 1).$$

Существование ω_∞ свидетельствует о том, что скорость горения перестает зависеть от конечной температуры. Это обстоятельство иллюстрируется на рис. 4, где представлена зависимость $\omega(\theta_r)$, полученная в результате численного решения задачи (14) на ЭВМ. Из рисунка видно, что насыщение носит резкий характер; уже при $\theta_r = 0$ величина ω близка к своему предельному значению ω_∞ .

Структура фронта горения представлена на рис. 5. Во фронте горения можно условно выделить три зоны, границы которых указаны пунктиром. Первая из них — это зона подготовки реакции (зона прогрева). Во второй зоне происходит интенсивное тепловыделение; скорость реак-

¹ Вместе с насыщением $\omega(\theta_r)$ перестает меняться и структура фронта горения, т. е. распределения $\theta(\xi), z(\xi)$ перестают зависеть от значения θ_r .

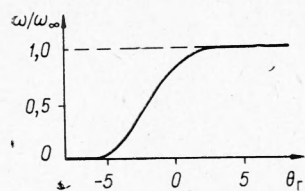


Рис. 4. Изменение относительного значения скорости горения с возрастанием параметра θ_r ($\theta_n = 10$, $\beta = 0,09$).

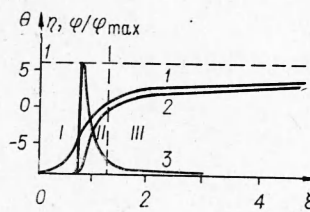


Рис. 5. Структура фронта горения.
1 — θ ; 2 — η ; 3 — φ/φ_{\max} . I — зона подогрева; II — зона распространения; III — зона догорания.

ции достигает своего наибольшего значения, затем начинает падать. Граница зоны проведена при температуре $\theta_p > 0$, при которой скорость горения практически запределивается (см. рис. 4), т. е. дальнейшее тепловыделение не оказывает влияния на скорость распространения фронта. Температура θ_p значительно ниже максимальной температуры θ_r ($\theta_p \approx 0$). Соответственно глубина превращения, достигаемая во второй зоне существенно меньше единицы (соотношение между θ и z в конце зоны близко к адиабатическому, т. е. $\eta_p \approx \alpha$). В дальнейшем зону II будем называть зоной распространения¹, имея в виду, что реакция в этой зоне определяет величину скорости распространения фронта горения.

Поскольку реакция в третьей зоне и связанное с ней тепловыделение не имеют значения для скорости распространения фронта, зону III можно назвать зоной догорания. Несмотря на то, что скорость реакции в этой зоне мала (по сравнению со скоростью в зоне распространения), в зоне догорания может дореагировать значительная часть вещества, поскольку ее размер велик по сравнению с размерами остальных зон. С ростом θ_r размер зоны догорания чрезвычайно быстро возрастает, и при достаточно больших θ_r (т. е. при достаточно сильной зависимости скорости тепловыделения от глубины превращения) этот размер может оказаться сравнимым с длиной образца (или даже превзойти его). В этом случае может наблюдаться разделение процессов горения и догорания во времени: сначала по образцу пройдет фронт горения (при этом образец прореагирует до глубины $\eta \approx \alpha$ и разогреется до температуры T_* , достигаемой в зоне распространения), а затем весь образец начнет догорать. Наличие теплотерь прежде всего скажется на процессе догорания (в силу относительно малой скорости тепловыделения и больших пространственных размеров зоны). Из-за теплотерь температура образца в процессе догорания может оставаться значительно ниже адиабатической температуры горения. При еще более сильных теплотерях скорость реакции станет пренебрежимо малой и образец начнет остывать раньше, чем будет достигнуто полное превращение — произойдет недогорание образца.

Отмеченные особенности процесса горения (наличие зон распространения и догорания, температуры более низкие, чем термодинамические температуры горения, неполное превращение вещества) часто наблюдались экспериментально при горении составов используемых для синтеза тугоплавких соединений в волне горения [6] и, по-видимому, являются

¹ Существование аналогичной по смыслу зоны при горении смесевых порохов было установлено Н. Н. Бахманом [13].

следствием сильного торможения реакции по мере увеличения глубины превращения.

В настоящей работе рассмотрена одна из возможных причин торможения — падение скорости реакции вследствие увеличения толщины слоя продукта, разделяющего компоненты.

Условием появления зоны догорания можно считать неравенство¹

$$\theta_r > 0 \text{ или } T_r > T_* . \quad (16)$$

В соответствии со смыслом величины T_* (температура, отвечающая максимуму скорости реакции при адиабатическом разогреве) неравенство (16) можно записать в следующей эквивалентной форме:

$$(Q/c)(\partial \ln W / \partial T)_{T_r} < -(\partial \ln W / \partial \eta)_{\eta=1} . \quad (17)$$

Соотношение (17) показывает, для каких кинетических функций могут появляться эффекты, связанные с возникновением зоны догорания.

В заключение остановимся на предположении об отсутствии температурного распределения внутри частиц, в рамках которого проводился настоящий анализ. Из качественных соображений следует, что учет температурного градиента в частицах должен приводить к возникновению зоны догорания при более слабых кинетических функциях, чем это вытекает из условия (17). Действительно, причиной появления зоны догорания является то обстоятельство, что падение скорости реакции с ростом глубины превращения становится сравнимым с ускорением реакции в результате повышения температуры. Поскольку максимальная температура в частице (определяющая скорость реакции) всегда больше равновесной (осредненной) температуры, то величина $\partial \ln W / \partial T = E / RT^2$, характеризующая возрастание скорости с температурой, при учете температурного распределения становится меньше; последнее означает, что зона догорания возникает при менее сильных кинетических функциях.

Приложение

Рассмотрим систему уравнений, описывающую стационарное распространение фронта химической реакции в конденсированной среде:

$$\begin{aligned} -\frac{d^2\theta}{d\xi^2} + \omega \frac{d\theta}{d\xi} &= \varphi(\theta, z), \\ \omega \frac{dz}{d\xi} &= \varphi(\theta, z) \end{aligned} \quad (18)$$

при граничных условиях

$$\xi = -\infty : \theta = -\theta_n, \quad z = 0; \quad \xi = \infty : \theta = \theta_r, \quad z = \theta_r + \theta_n.$$

Докажем, что при определенных ограничениях на $\varphi(\theta, z)$ сформулированная краевая задача имеет единственное решение при $\theta_r \rightarrow \infty$. Доказательство проведем в такой последовательности. Сначала покажем существование и единственность решения краевой задачи (18) для любого конечного θ_r , тем самым будет доказано существование однозначной функции $\omega(\theta_r)$. Затем покажем, что $\omega(\theta_r)$ — монотонно возрастающая и ограниченная сверху функция θ_r , т. е. существует предел $\lim_{\theta_r \rightarrow \infty} \omega(\theta_r) = \omega_\infty$.

В заключение укажем способ нахождения приближенного значения ω_∞

¹ Для распространения фронта экзотермической реакции в режиме горения необходимо выполнение неравенства $(T_* - T_n E) / RT_*^2 \gg 1$ [4]. В случае, если торможение настолько сильное, что это неравенство не выполняется (T_* близко к T_n), горение будет вырожденным даже для больших значений E .

Прежде чем переходить к доказательству, заметим, что краевую задачу (17) можно сформулировать в следующем эквивалентном виде (см. вывод (8)):

$$\frac{dz}{d\theta} = \omega^{-2} \frac{\varphi(\theta, z)}{\theta + \theta_n - z}, \quad (19)$$

$$\theta = -\theta_n, \quad z = 0; \quad \theta = \theta_r, \quad z = \theta_r + \theta_n.$$

Известно [4, 14], что для существования единственного решения уравнений горения необходимо, чтобы функция источника $\varphi(\theta, z)$ обращалась тождественно в нуль на некотором конечном интервале $(-\theta_n, -\theta_n + \Delta)$ вблизи $\theta = -\theta_n$. Будем предполагать это условие выполненным. Помимо этого функцию $\varphi(\theta, z)$ полагаем непрерывно дифференцируемой, строго положительной и ограниченной в области $-\theta_n + \Delta \leq \theta, 0 \leq z$:

$$\varphi \equiv 0, \quad -\theta_n \leq \theta \leq -\theta_n + \Delta,$$

$$\bar{m} < \varphi < M, \quad -\theta_n + \Delta < \theta, \quad z > 0.$$

1. Вопрос о существовании и единственности решения стационарных уравнений

распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе анализировался в работах [3, 15, 16] при различных предположениях относительно функции источника и способа задания граничных условий. Ограничения, наложенные на функцию $\varphi(\theta, z)$, не позволяют свести настоящий случай к одному из рассмотренных и требуют самостоятельного доказательства существования и единственности решения задачи (18). В общей схеме доказательства будем следовать работе [5].

Рассмотрим интегральные кривые уравнения (19), выходящие из точки M_0 (рис. 6). В силу теоремы существования и единственности каждому значению ω соответствует только одна кривая этого семейства. Легко показать, что интегральные кривые, соответствующие разным ω , не пересекаются в области $0 < z \leq \theta + \theta_n, -\theta_n + \Delta < \theta$. Для этого достаточно убедиться в том, что производная

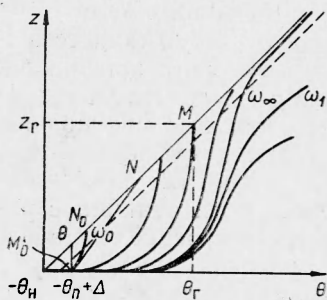


Рис. 6. Интегральные кривые уравнения (18).

$(\partial\theta/\partial\omega)_z$ не обращается в нуль ни в одной точке рассматриваемой области.

Действительно, из (19) имеем

$$dp/dz = q(z) p + r(z), \quad (20)$$

где $p = (\partial\theta/\partial\omega)_z$, $r(z) = 2\omega(\theta + \theta_n - z)/\varphi \cdot q(z) = (\omega^2/\varphi) [1 - (\theta_n + \theta - z)\varphi'_\theta/\varphi]$.

Интегрируя (20) от 0 до z и учитывая, что $p(0) = 0$, получим

$$p(\theta) = (\exp) \int_0^z q dz \int_0^z r(z) \exp(-\int_0^z q dz) dz.$$

Но в рассматриваемой области $r(z) \geq 0$, следовательно,

$$p = (\partial\theta/\partial\omega)_z > 0. \quad (21)$$

При уменьшении параметра ω наклон интегральных кривых возрастает, так что при достаточно малых ω интегральные кривые пересекают прямую $z = \theta + \theta_n$. В качестве значения ω , при котором такое пересечение произойдет обязательно, можно указать $\omega_0 = \sqrt{\bar{m}_0/k}$, где k — наклон некоторой прямой (M_0N) , выходящей из точки M_0 и пересекающей отрезок QM , а \bar{m}_0 — наименьшее значение функции $\varphi(\theta, z)/(\theta + \theta_n - z)$ в области QNM_0 . При $\omega = \omega_0$ $dz/d\theta > k$, т. е. интегральная кривая $z(\omega_0, \theta)$ идет выше прямой M_0N и, следовательно, пересечет прямую $z = \theta + \theta_n$ в некоторой точке N_0 .

Докажем теперь, что существует единственное значение параметра ω , при котором интегральная кривая пересекает прямую $z = \theta + \theta_n$ в заданной точке $M(z_r, \theta_r)$. Существование и единственность будет обеспечена, если показать, что конечному приращению $\Delta\omega$ соответствует конечное перемещение N_0 вдоль прямой $z = \theta + \theta_n$. Достаточным основанием для последнего утверждения является существование отличной от нуля производной $dz/d\omega$ вдоль направления $z = \theta + \theta_n$.

Для производной по направлению $z - \theta - \theta_n = y$ имеем

$$\left. \frac{dz}{d\omega} \right|_y = \frac{(\partial\theta/\partial\omega)_z}{1 - (\partial\theta/\partial z)_\omega}. \quad (22)$$

Частные производные в равенстве (22) берутся в точках выбранного направления $z = \theta + \theta_H = y$. На интересующей нас прямой ($y=0$) $(\partial\theta/\partial z)_\omega$ обращается в нуль в соответствии с (19). Поэтому с учетом (21) окончательно получим

$$(dz/d\omega)_{z=\theta+\theta_H} = (\partial\theta/\partial\omega)_z > 0. \quad (23)$$

2. Неравенство (23) завершает доказательство существования однозначной функции $\omega(\theta)_r$ и одновременно указывает на то, что величина ω монотонно возрастает с θ_r . Покажем, что функция $\omega(\theta_r)$ ограничена. Действительно, при всех значениях $\omega > \omega_1 = \sqrt{M/\Delta}$ интегральные кривые $z(\omega, \theta)$, выходящие из точки M_0 , не могут пересечься с прямой $z = \theta + \theta_H - \Delta/2$ (в точке пересечения должно быть $dz/d\theta > 1$, что при выбранных значениях ω невозможно) и, следовательно, не являются решениями задачи (19) ни при каком значении θ_r . Последнее означает, что функция $\omega(\theta_r)$ ограничена сверху и, следовательно, существует предел

$$\lim \omega(\theta_r) = \omega_\infty, \quad \theta_r \rightarrow \infty.$$

3. В ходе доказательства существования и единственности ω_∞ было показано, что интегральные кривые, выходящие из точки M_0 и соответствующие различным значениям ω , распадаются на два семейства. К одному из них принадлежат интегральные кривые, пересекающие прямую $z = \theta + \theta_H$ в конечной точке (θ_r, z_r) . К другому — интегральные кривые, не пересекающиеся с прямой $z = \theta + \theta_H$ ни в какой точке. Интегральная кривая, соответствующая значению ω_∞ , является границей, разделяющей эти два семейства. Последнее обстоятельство с привлечением некоторых дополнительных физических соображений можно использовать для приближенного определения ω_∞ .

С целью получения окончательных формул в размерной форме будем рассматривать размерный вид уравнения (19) (см. (8))

$$\frac{d\eta}{dT} = (a/Qu^2) \cdot \frac{\Phi(T, \eta)}{(T - T_H) - (Q/c)\eta}. \quad (24)$$

Предлагаемый способ определения ω_∞ основан на линеаризации $\Phi(T, \eta)$. Учитывая, однако, что для явления горения характерны сильно нелинейные функции источника ($\Phi(T, \eta) \sim \exp(-E/RT) j(\eta)$), линеаризуем не функцию $\Phi(T, \eta)$, а ее логарифм:

$$\ln \Phi(\eta, T) \approx \ln \tilde{\Phi}(\eta, T) = \ln \Phi_* + \Phi_*^{-1} [(\partial\Phi/\partial T)_* (T - T_*) + (\partial\Phi/\partial\eta)_* (\eta - \eta_*)]. \quad (25)$$

Здесь T_* , η_* — значение T, η , в окрестности которых проводится разложение, $\Phi_* = \Phi(T_*, \eta_*)$.

При выборе точки линеаризации будем исходить из результатов, полученных в основной части статьи. Было показано, что во фронте горения имеется зона, ответственная за скорость перемещения фронта (зона распространения). При приближенном представлении функции $\Phi(T, \eta)$, очевидно, следует стремиться к наиболее точному описанию источника именно в этой зоне. Как указывается в работе, в качестве границы зоны распространения можно принять значения $T = T^*$, где T^* — температура, соответствующая максимуму скорости тепловыделения в условиях адиабатического протекания реакции. Выбирая в качестве точки разложения функции $\Phi(T, \eta)$ границу зоны распространения, для определения величин T_* , η_* имеем два уравнения:

$$(\partial\Phi/\partial T)_{T_*, \eta_*} = - (Q/c) (\partial\Phi/\partial\eta)_{T_*, \eta_*}, \quad (26)$$

$$T_* = (Q/c) \eta_* + T_H. \quad (27)$$

С учетом (26) линеаризованную функцию тепловыделения (25) можно представить в виде

$$\tilde{\Phi}(T, \eta) = \Phi_* \cdot \exp \{ (\partial \ln \Phi / \partial T)_* [T - (Q/c)\eta] \}. \quad (28)$$

Заменяя источник $\Phi(T, \eta)$ в уравнении (24) на его приближенное значение $\tilde{\Phi}(T, \eta)$, после введения новой переменной $y = (\partial \ln \Phi / \partial T)_* [T - (Q/c)\eta]$ приходим к уравнению

$$(1/A) dy/dT = 1 - \tilde{\omega}^{-2} y^{-1} e^y, \quad (29)$$

$$\text{где } A = (\partial \ln \Phi / \partial T)_*; \quad \tilde{\omega}^{-2} = (a\Phi_* / c\tilde{u}^2) (\partial \ln \Phi / \partial T)_*. \quad (30)$$

Уравнение (29) имеет тот же вид, что и уравнение, описывающее тепловой взрыв [4], для которого, как известно, существует критическое значение ω , разделяющее два режима протекания процесса. В рассматриваемом случае величина $\tilde{\omega}_\infty = \sqrt{e}$ разделяет два семейства интегральных кривых уравнения (29) и по смыслу аналогична величине ω_∞ в уравнении (19).

Подставляя найденное значение $\tilde{\omega}_\infty$ в (30), окончательно имеем

$$\tilde{u}_\infty^2 = (e \cdot a \cdot r_{\Phi}^*/c) \cdot (\partial \ln \Phi / \partial T)_* \quad (31)$$

Для функции тепловыделения

$$\Phi(T, \eta) = Q \cdot k \cdot r_{\Phi}^{-(n+1)} \cdot e^{-E/RT} \cdot e^{-m\eta} \cdot \eta^{-n}.$$

Формула (31) приводит к следующим значениям скорости горения (при условии $T_H / T_* \ll 1$):

$$\tilde{u}_\infty^2(m, n=0) = k \cdot a \cdot m \cdot r_{\Phi}^{-1} \cdot \exp(1 - 2\sqrt{Emc/RQ} + mT_H c/Q);$$

$$\tilde{u}_\infty^2(n, m=0) = k \cdot a \cdot n^2 \cdot r_{\Phi}^{-(n+1)} (RQ/cE) (RnQ/ceE)^n \exp(1 + n^2 RT_H/E).$$

Численные расчеты показывают хорошее совпадение величин \tilde{u}_∞ с истинным значением скорости u для больших значений m, n , при которых разделение зоны горения на зону распространения и догорания носит четко выраженный характер. Это обстоятельство иллюстрируется на рис. 1, где пунктирными линиями показана зависимость u/\tilde{u}_∞ для различных значений параметров m, n .

Поступила в редакцию
12/1 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1961, 141, 1, 151.
2. Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 3, 36.
3. Д. А. Ваганов, С. И. Худяев. ФГВ, 1969, 5, 2, 167.
4. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1966.
5. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1948, 22, 27.
6. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 203.
7. К. Хауффе. Реакция в твердых телах и на их поверхности. ИЛ, 1968.
8. Окисление металлов. Под ред. Ж. Бенара. Т. 1. Металлургия, 1968.
9. Evans. Trans. electrochem. Soc., 1947, 91, 547.
10. П. П. Будников, А. М. Гинетлинг. Реакция в смесях твердых веществ. М., 1971.
11. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1960, 135, 1439.
12. Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1967, 173, 1382.
13. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. «Наука», 1967.
14. А. М. Колмогоров, И. Г. Петровский, Н. С. Пискунов. Бюлл. МГУ, 1937, секция А, 1, 6.
15. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. Докл. АН СССР, 157, 1188, 1964.
16. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. Докл. АН СССР, 157, 1448, 1964.