

Авторы выражают благодарность А. П. Алдушину, А. Г. Мержанову и К. Г. Шкадинскому за плодотворное обсуждение, внимание и ценные советы.

Поступила в редакцию 4/1 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Хайкин, А. К. Филоненко, С. И. Худяев. ФГВ, 1968, 4, 4.
2. А. Г. Мержанов, Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ПМТФ, 1972, 6.
3. Б. И. Хайкин, С. И. Худяев. О неединственности стационарной волны горения. Препринт. Черноголовка, 1981.
4. Т. П. Ивлева, К. Г. Шкадинский. Госфонд алгоритмов и программ, ПОО3381.
5. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 1.
6. А. Н. Колмогоров, И. Г. Петровский, Н. С. Пискунов. Бюлл. МГУ. Секция А, 1937, 1, 16.
7. А. П. Алдушин, Я. Б. Зельдович, С. М. Худяев. ФГВ, 1979, 15, 1.
8. А. П. Алдушин, В. Д. Луговой, А. Г. Мержанов и др. Докл. АН СССР, 1978, 243, 6.
9. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 1.
10. Т. П. Ивлева, А. Г. Мержанов, К. Г. Шкадинский. Докл. АН СССР, 1981, 256, 4.

### НЕАДИАБАТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ С ДИССОЦИИРУЮЩИМИ ПРОДУКТАМИ РЕАКЦИИ

*А. П. Алдушин*  
(Черноголовка)

При высоких температурах, развивающихся в волнах горения конденсированных систем, твердофазные продукты реакции могут диссоциировать. К числу сильно диссоциирующих систем относятся, в частности, некоторые нитриды, а также практически все гидриды переходных металлов, получаемые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1, 2]. Элементарная модель горения СВС-систем, претерпевающих диссоциативный фазовый переход, построена в [3]. В настоящей работе в рамках той же модели анализируются неадиабатические эффекты, возникающие при горении диссоциирующих систем.

Влияние теплотерь на макрокинетические характеристики реакции очень велико. Известно, что одна и та же реакция может протекать быстро или медленно в зависимости от уровня теплоотвода. Для диссоциирующих составов теплотери сказываются не только на скорости процесса, но и, что более важно для объектов технологического горения, на его конечном результате — выходе целевого продукта. В адиабатических условиях глубина реакции определяется количеством тепла, необходимым для саморазогрева системы до температуры диссоциации  $T_d$ , после чего достигаются равновесные условия и реакция прекращается [3]. Теплотери не позволяют системе находиться в высокотемпературном состоянии с нулевой скоростью тепловыделения и открывают принципиальную возможность достижения полноты реакции. В то же время интенсивный теплоотвод может приводить к срыву высокотемпературного процесса и закалке продуктов неполного превращения.

Ниже приводится расчет основных характеристик неадиабатических волн горения с диссоциирующим продуктом.

1. В простейшем случае стационарное распространение фронта экзотермической реакции в конденсированной среде описывается уравнениями теплового баланса и кинетики выгорания исходного вещества

$$u \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \left( \kappa \frac{dT}{dx} \right) + qw - \alpha (T - T_0), \quad (1)$$

$$u \frac{d\eta}{dx} = w(\eta, T), \quad w = f(\eta) k_0 e^{-E/RT} \quad (T < T_d), \quad (2)$$

$$q = Q/c_p, \quad \kappa = \lambda/c_p.$$

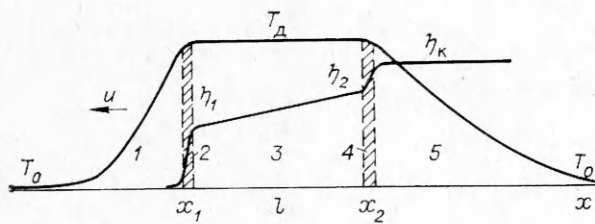


Рис. 1. Структура волны горения диссоциирующих систем при тепловых потерях.

1 — зона прогрева; 2 — передний фронт реакции; 3 — зона изотермического превращения; 4 — фронт догорания; 5 — зона остывания.

Здесь  $x$  — координата вдоль направления распространения фронта;  $T$  — температура;  $Q$  — тепловой эффект реакции;  $c, \rho, \lambda$  — теплоемкость, плотность и теплопроводность среды;  $\alpha$  — коэффициент тепловых потерь;  $k_0, E$  — предэкспонент и энергия активации реакции;  $T_d$  — температура диссоциации продукта.

Предполагается, что газообразные компоненты, которые могут быть участниками реакции (например, при синтезе гидридов), обладают пренебрежимо малой тепловой активностью и, имея свободный доступ в зону реакции, не лимитируют скорость превращения конденсированного реагента. Структура неадиабатической волны горения с диссоциирующим продуктом представлена на рис. 1. В зоне 1 происходит инертный прогрев вещества до высоких температур, при которых реакция протекает с достаточно большой скоростью. Зона интенсивной реакции локализована в небольшой части прогретого слоя ( $x \approx x_1$ ) при температурах, близких к максимальной ( $T = T_d$ ). После достижения температуры диссоциации<sup>1</sup> начинается изотермический этап превращения. Постоянство температуры поддерживается точной компенсацией тепловыделения от реакции и теплоотвода во внешнюю среду:  $x_1 < x < x_2, T = T_d, wq = \alpha(T_d - T_0), \eta_1 < \eta < \eta_2$ . Изотермический участок заканчивается зоной охлаждения 3, в высокотемпературных слоях которой (при  $x \approx x_2$ ) происходит дореагирование вещества до конечной глубины превращения  $\eta_\kappa$ . Расчет основных характеристик волны горения: скорости распространения  $u$ , распределения температуры  $T(x)$  и глубины превращения на отдельных участках фронта ( $\eta_1, \eta_2, \eta_\kappa$ ) проведем в приближении узкой зоны реакции, предполагая высокую энергию активации ( $E(T_d - T_0)/RT_d^2 \gg 1$ ).

Распределение температуры в зонах инертного прогрева  $T_1(x)$  и охлаждения  $T_3(x)$  найдем из уравнения (1), пренебрегая источником  $w$

$$\begin{aligned} x < x_1, \quad T_1 &= T_0 + (T_d - T_0) e^{\beta_1(x-x_1)}, \quad \beta_1 = u(1 + \beta)/2\kappa, \\ x > x_2, \quad T_3 &= T_0 + (T_d - T_0) e^{\beta_2(x-x_2)}, \quad \beta_2 = u(1 - \beta)/2\kappa, \\ \beta &= \sqrt{1 + 4\alpha\kappa/u^2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Интегрируя уравнения (1), (2) по зоне реакции в окрестности переднего ( $x = x_1$ ) и заднего ( $x = x_2$ ) фронтов, с учетом (3) получим

$$qu\eta_1 = \kappa\beta_1(T_d - T_0), \quad qu(\eta_2 - \eta_\kappa) = \kappa\beta_2(T_d - T_0). \quad (4)$$

Уравнение изотермического выгорания  $qu(d\eta/dx) = \alpha(T_d - T_0)$  определяет степень превращения вещества на участке температурного плато шириной  $l = x_2 - x_1$

$$qu(\eta_2 - \eta_1) = \alpha l(T_d - T_0). \quad (5)$$

Рассматривая (1) в окрестности переднего фронта реакции в соответствии с методом бесконечно тонкой зоны, следует оставить лишь старшие члены уравнения, обращющиеся в бесконечность при уменьшении температурного интервала реакции

$$\frac{d}{dx} \kappa \frac{dT}{dx} + qu \frac{d\eta}{dx} = 0.$$

<sup>1</sup> Если учесть зависимость скорости реакции от концентрации газообразного реагента, то максимальная температура в волне горения оказывается несколько ниже  $T_d$ . Различия между  $T_{\max}$  и  $T_d$  тем меньше, чем выше энергия активации реакции.

Систему уравнений (1), (2) можно проинтегрировать по зоне реакции (предварительно исключив координату  $x$ ) и получить связь между скоростью  $u$  и глубиной превращения  $\eta_1$

$$u^2 = u_0^2 \varphi_0 / \varphi_1, \quad \varphi_0 = \varphi(\eta_0), \quad \varphi_1 = \varphi(\eta_1),$$

$$\varphi(\eta) = \int_0^\eta (\eta - \xi) f^{-1}(\xi) \lambda^{-1}(\xi) d\xi, \quad (6)$$

выраженную через характеристики адиабатической волны горения

$$\eta_0 = (T_d - T_0)/q, \quad u_0 = u(\alpha = 0) = \sqrt{I_0/\varphi_0}, \quad I_0 = \int_{T_0}^{T_d} k_0 e^{-E/RT} dT.$$

Аналогичная процедура для заднего фронта реакции ( $x = x_2$ ) приводит к соотношению:

$$u^2 = u_0^2 I_K \varphi_0 / I_0 \varphi_K, \quad (7)$$

где  $I_K = \int_{T_K}^{T_d} k_0 e^{-E/RT} dT$ ;  $\varphi_K = \int_{\eta_2}^{\eta_K} (\xi - \eta_2) f^{-1} \lambda^{-1} d\xi$ .

Интеграл  $I_K$  вычисляется по участку зоны охлаждения, в котором еще имеется непрореагировавшее вещество. Если реакция завершается прежде, чем происходит полное остывание, то  $T_K$  превосходит  $T_0$ , приближаясь к  $T_d$ ; в противном случае  $T_K$  совпадает с  $T_0$

$$\eta_K = 1, \quad T_K \geq T_0; \quad T_K = T_0, \quad \eta_K < 1. \quad (8)$$

Величина

$$\xi = I_K / I_0 \leq 1 \quad (9)$$

характеризует долю прогретого слоя в волне охлаждения, содержащего непрореагировавшее вещество. При  $\xi = 1$  имеет место неполнота превращения, т. е. закалка полупродуктов в процессе охлаждения.

Уравнения (4)–(9) позволяют определить все характеристики волны горения — скорость распространения, глубину превращения, масштаб и структуру фронта.

В случае реакции нулевого порядка и постоянной теплопроводности ( $\lambda = \text{const}$ ) параметры фронта выражаются через характеристики адиабатической волны ( $u_0, \eta_0$ ) и коэффициент теплопотерь  $A = \alpha \chi / u_0^2$  следующим образом:

$$\eta_1 = \eta_0 / (1 - A), \quad \eta_2 = 1 - A \eta_0 / (1 - A), \quad \eta_K = 1,$$

$$u = u_0 (1 - A), \quad l = [\chi (1 - A) / A u_0 \eta_0] [1 - \eta_0 (1 + A) / (1 - A)].$$

Догорание вещества во фронте охлаждения  $\Delta \eta_2 = 1 - \eta_2$  составляет лишь часть глубины превращения, достигнутой в переднем фронте

$$\Delta \eta_2 = A \eta_1 = A \eta_0 / (1 - A).$$

Коэффициент заполнения реакцией прогретого слоя в волне охлаждения уменьшается вместе с теплопотерями:  $\xi = \sqrt{A}$ . Требование  $\eta_2 > \eta_1$  накладывает ограничение на область допустимых теплопотерь из стационарного фронта:  $A < A_{кр}$ ,  $A_{кр} = (1 - \eta_0) / (1 + \eta_0)$ . При  $A = A_{кр}$  фронт охлаждения догоняет фронт горения ( $\eta_2 = \eta_1$ ) — изотермический участок исчезает. После слияния фронтов действие теплоотвода описывается классической теорией теплопотерь [4], согласно которой температура в зоне реакции не может опускаться относительно максимального значения  $T_r = T_0 + Q/c$  более чем на характеристический интервал  $(RT_r^2/E)$ . В рассматриваемом здесь случае сильной диссоциации  $T_r - T_d$  заведомо превосходит  $(RT_r^2/E)$ , поэтому слияние фронтов означает срыв горения.

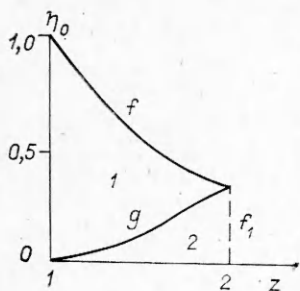


Рис. 2. Режимы горения диссоциирующих систем.  
1 — полное превращение вещества;  
2 — закалка полупродукта.

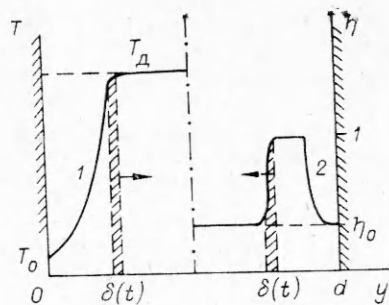


Рис. 3. Волна поверхностного охлаждения.  
1 —  $T(y)$ ; 2 —  $\eta(y)$ .

При изменении теплопотерь в крайних пределах  $0 < A < A_{кр}$  параметры волны горения меняются в интервалах:

$$\begin{aligned} \eta_0 < \eta_1 < 0,5(1 + \eta_0), \quad 1 > \eta_2 > 0,5(1 + \eta_0), \\ 0 < \Delta\eta_2 < 0,5(1 - \eta_0), \quad u_0 > u > 2\eta_0 u_0 / (1 + \eta_0), \\ 0 < \xi < \sqrt{(1 - \eta_0) / (1 + \eta_0)}. \end{aligned}$$

Для параболического торможения скорости реакции с глубиной превращения ( $f = \eta^{-1}$ ) расчет по уравнениям (4)–(9) дает следующие значения для характеристик фронта:

$$\begin{aligned} \eta_1 &= z\eta_0, \quad \eta_2 = \eta_k - \eta_0(z - 1), \\ u &= u_0 z^{-3/2}, \quad l = (\kappa / Au_0 \eta_0 z^{3/2}) [1 - \eta_0(2z - 1)]. \end{aligned}$$

Величина  $z$  связана с коэффициентом теплопотерь  $A$

$$A = (z - 1) / z^2. \quad (10)$$

Параметрические границы различных режимов стационарного горения представлены на рис. 2. Кривые  $f$  ( $\eta_0 = 1 / (2z - 1)$ ) и  $f_1(z = 2)$  отвечают условию срыва процесса, т. е. слиянию фронтов горения и охлаждения ( $\eta_1 = \eta_2$ ). Линия  $g$  ( $\eta_0 = 3(z - 1)^2 / [z^3 + (z - 1)^3]$ ) — граница режимов полного ( $\eta_k = 1$ ) и неполного ( $\eta_k < 1$ ) превращения. Область закалки продуктов неполного сгорания фронтом охлаждения расположена под кривой  $g$ . Глубина превращения вещества в волне горения в этом случае определяется выражением

$$\eta_k = \frac{\eta_0}{3} \frac{z^3 + (z - 1)^3}{(z - 1)^2}.$$

Критический уровень теплоотвода  $A_{кр}$  рассчитывается по формуле (10), в которую в качестве  $z_{кр}$  следует подставлять максимально возможное для данного уровня  $\eta_0$  значение  $z$

$$z_{кр}(\eta_k = 1) = (1 + \eta_0) / 2\eta_0, \quad z_{кр}(\eta_k < 1) = 2.$$

Аналогичным образом из уравнений (4)–(9) могут быть рассчитаны параметры волны горения при других кинетических законах. В качестве общей тенденции отметим расширение интервала значений  $\eta_0$ , при которых возможен эффект закалки по мере увеличения степени кинетического торможения реакции. Для кинетической функции  $f = \eta^{-n}$  верхняя граница области неполного превращения определяется выражением:  $\eta_0^{\max} = n / (n + 2)$ . Критические значения параметров  $A$ ,  $z$  и отношения скоростей  $u / u_0$  не превышают соответственно значений:  $z_{кр} \leq (n + 1) / n$ ,  $A_{кр} \leq (z_{кр} - 1) / z_{кр}^{n+1}$ ,  $u / u_0 \leq z_{кр}^{-(n+2)/2}$ .

2. Объемное охлаждение реагирующего образца, предполагающее однородность температуры по сечению, нормальному к направлению движения фронта, может реализоваться лишь при малых значениях пара-

метра  $Vi = \alpha_0 d / \lambda$ , т. е. для образцов небольшого диаметра. Увеличение поперечного масштаба  $d$  приводит к постановке задачи о волнах поверхностного охлаждения, распространяющихся от периферии к центру реагирующей системы.

Рассмотрим некоторый элемент сгоревшего в адиабатическом режиме плоского слоя вещества с температурой  $T_d$  и глубиной превращения  $\eta_0 = (T_d - T_0) / q < 1$ . При охлаждении до температуры  $T_0$  границ слоя  $y = 0, y = d$  от периферии к центру начнет распространяться температурная волна, во фронте которой будет происходить догорание вещества (рис. 3). Для определения скорости фронта и глубины превращения, достигаемой в волне догорания, рассмотрим нестационарное уравнение теплопроводности, дополненное уравнением выгорания, описывающее процесс распространения волны экзотермической реакции

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + qw(T, \eta), \quad (11)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = w(T, \eta). \quad (12)$$

Далее будем предполагать нулевой порядок реакции по давлению и реагирующему веществу, а энергию активации достаточно большой. Расстояние узкой зоны тепловыделения до поверхности  $y = 0$  обозначим через  $\delta(t)$  и вследствие симметрии границ относительно оси будем рассматривать лишь одну из волн охлаждения. Интегрируя линейную комбинацию уравнений (11), (12), исключая источник, получим

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=\delta} = q(\eta_k - \eta_0) \frac{\partial \delta}{\partial t}. \quad (13)$$

Глубина превращения  $\eta_k$  и градиент температуры  $\partial T / \partial y$  вычисляются слева от зоны реакции (при  $y = \delta - 0$ ), градиент справа равен нулю, так как продукты перед волной охлаждения находятся в равновесных условиях при  $T = T_d, \eta = \eta_0$ .

Интегрирование уравнения (11) по узкой зоне реакции дает

$$\kappa \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=\delta} \right]^2 = 2qI_k, \quad I_k = \int_{T_k}^{T_d} w(T) dT. \quad (14)$$

Интеграл  $I_k$  вычисляется по прогретому слою, содержащему непрореагировавшее вещество. Вводя, как и в предыдущем случае, коэффициент  $\xi = I(T_k) / I(T_0)$ , характеризующий заполнение реакцией прогретого слоя, и выражая  $I(T_0)$  через скорость адиабатической волны горения  $\left( I(T_0) = \frac{T_d - T_0}{2q\kappa u^{-2}} \right)$ , представим соотношение (13) в виде

$$\left( \frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=\delta} = (T_d - T_0) V \xi / \delta_0, \quad (15)$$

где  $\delta_0 = \kappa / u_0$  — толщина прогретого слоя в стационарной волне адиабатического сгорания вещества. Холодная граница  $y = 0$  замораживает реакцию (скорость выгорания при температуре  $T_0$  пренебрежимо мала) и осуществляет закалку полупродукта, поэтому на начальном этапе движения волны охлаждения весь прогретый слой заполнен реакционноспособной смесью, т. е. коэффициент  $\xi = 1$ .

Для определения характеристик фронта закаливания необходимо исследовать нестационарное уравнение теплопроводности (11) в области инертного теплообмена  $0 < y < \delta(t)$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (16)$$

с граничными условиями (13) и (15), учитывающими наличие источника тепловыделения при  $y = \delta$ .

Решение задачи проведем интегральным методом, хорошо зарекомендовавшим себя при исследовании нестационарного горения порохов [5]. Приближенное распределение температур  $T(y, t)$  ищем в виде полинома второй степени

$$T = a + b(y - \delta) + c(y - \delta)^2. \quad (17)$$

Для определения констант  $a, b, c$  имеем граничные условия

$$T(y = 0) = T_0, \quad T(y = \delta) = T_d, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_{y=\delta} = p_0 = (T_d - T_0)/\delta_0. \quad (17')$$

С учетом этих требований распределение (17) принимает вид

$$T = T_d + (p_0\delta - T_d + T_0)(y - \delta)^2\delta^{-2} + p_0(y - \delta). \quad (18)$$

Интегрируя (16) по толщине охлажденного слоя ( $0 < y < \delta$ ), получим

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^\delta (T - T_d) dy = \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_{y=\delta} - \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_{y=0}. \quad (19)$$

Полагая  $T = T$  и производя необходимые вычисления, приходим к уравнению движения фронта охлаждения

$$\frac{1}{\kappa} \frac{\partial \delta}{\partial t} = \frac{6}{\delta} \frac{1 - \delta/\delta_0}{1 + \delta/\delta_0}, \quad \delta(0) = 0, \quad (20)$$

решение которого можно представить в виде обратной функции  $t(\delta)$

$$3\kappa t = -\delta_0^2 \ln(1 - \delta/\delta_0) - \delta\delta_0 - \delta^2/4. \quad (21)$$

Выражения (20) и (21) определяют толщину  $\delta(t)$  и скорость движения  $\dot{\delta}$  волны догорания. Глубину превращения за фронтом реакции определим из уравнения (13), подставив в него найденное значение скорости  $\dot{\delta}(t)$  и градиент температуры (17')

$$\eta_{\kappa} = \eta_0(\delta_0^2 + \delta^2)/(\delta_0 - \delta). \quad (22)$$

Степень закалки полупродукта уменьшается при отходе фронта реакции от холодной границы. Расстояние  $\delta_*$ , на котором достигается полнота превращения, можно считать за толщину закаленного слоя. Подставляя  $\eta_{\kappa} = 1$  в (22), получим

$$\delta_* = (\delta_0/2\eta_0) [ \sqrt{1 + 4\eta_0(1 - \eta_0)} - 1 ] \approx \delta_0(1 - \eta_0). \quad (23)$$

Эффективная закалка продукта адиабатического сгорания с глубиной превращения, равной  $\eta_0$  практически по всему закаленному слою, осуществляется лишь в случае малых значений  $\eta_0$ ; при  $\eta_0 \approx 1$  глубина превращения в волне охлаждения меняется линейно, толщина слоя закалки незначительна. При всех значениях  $\eta_0$  закаливаемый слой не превышает толщины  $\delta_0$  зоны прогрева в стационарной адиабатической волне горения.

Поскольку рассматриваемый режим ( $T_0 = \text{const}$ ) является предельным по темпу охлаждения, можно утверждать, что при любых условиях охлаждения, сохраняющих доступ окислителя к внутренним слоям образца, закаливание продукта с поверхности может быть осуществлено лишь в тонком ( $\delta_* \sim \delta_0$ ) периферийном слое.

Рассмотрим вторую стадию охлаждения при  $\delta > \delta_*$ , в которой во фронте догорания достигается полнота превращения ( $\eta_{\kappa} = 1$ ). Профиль температур в остывающем слое будем искать в том же виде (17), что и раньше, однако теперь вместо граничного условия (15), содержащего неизвестную величину  $\xi(t) < 1$ , воспользуемся соотношением (13)

$$\eta_{\kappa} = 1, \quad \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_{y=\delta} = q(1 - \eta_0) \frac{d\delta}{dt} = p_1\kappa. \quad (24)$$

Распределение  $T(x, t)$ , удовлетворяющее (24) и условиям  $T(0) = T_0$ ,  $T(\delta) = T_{\pi}$ , имеет вид

$$T(x, t) = T_{\pi} + p_1(y - \delta) + (p_1\delta - T_{\pi} + T_0)(y - \delta)^2\delta^{-2}.$$

Закон движения фронта охлаждения определяется балансом тепла в слое  $\delta(t)$

$$\frac{\partial I}{\partial t} = \kappa \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial y} \right)_{\delta} - \left( \frac{\partial T}{\partial y} \right)_{0} \right], \quad I = \int_0^{\delta} (T - T_{\pi}) dy = - \left( \frac{p_1}{6} \delta^2 + \frac{T_{\pi} - T_0}{3} \delta \right),$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial y} \right)_{\delta} - \left( \frac{\partial T}{\partial y} \right)_{0} = 2 [p_1 - (T_{\pi} - T_0) \delta^{-1}]. \quad (25)$$

Решение будем искать в виде

$$\frac{d\delta}{dt} = B \frac{\kappa}{\delta}, \quad (26)$$

где  $B$  — некоторая константа, при этом

$$p_1 = B(T_{\pi} - T_0)(1 - \eta_0)/\delta\eta_0. \quad (27)$$

Подставляя (26), (27) в (25), получим уравнение для определения неизвестной величины  $B$

$$B = 12[\eta_0 - B(1 - \eta_0)]/[2\eta_0 + B(1 - \eta_0)],$$

решение которого определяет константу скорости движения фронта через глубину превращения  $\eta_0$  в адиабатической волне горения

$$B = \frac{6 - 5\eta_0}{1 - \eta_0} \left[ \sqrt{1 + \frac{12\eta_0(1 - \eta_0)}{(6 - 5\eta_0)^2}} - 1 \right] \approx \frac{6\eta_0}{6 - 5\eta_0} \quad (\eta_0 < 1).$$

Интегрирование (26) при начальных условиях  $\delta(t_*) = \delta_*$  определяет закон нарастания слоя охлаждения

$$\delta = \sqrt{\delta_*^2 + 2\kappa B(t - t_*)}. \quad (28)$$

Величина  $\delta_*$ , соответствующая закаленному слою, определяется выражением (23); для вычисления  $t_*$  следует подставить  $\delta = \delta_*$  в соотношение (21). На больших временах ( $t \gg t_* + \delta_*^2/2\kappa B$ ) волна догорания распространяется по параболическому закону так же, как и фронт фазового перехода в случае плавления или замерзания вещества. Отметим, что константа скорости движения фронта никак не связана с кинетическими характеристиками реакции. Коэффициент  $\xi$ , определяющий степень заполнения высокотемпературного слоя реакцией, уменьшается по мере продвижения волны догорания. Из уравнения (15) имеем  $\xi = p_1^2/p_0^2 \sim 1/\delta^2$ . Абсолютные размеры зоны реакции ( $l_p$ ) сокращаются пропорционально  $1/\delta$ :  $l_p \sim \xi(\Delta T_p^0/\rho_1) \sim 1/\delta$ . Полнота превращения достигается за счет увеличивающегося с ростом  $\delta$  времени пребывания вещества в зоне высокой температуры  $\Delta T_p^0$ , при которой реакция протекает с заметной скоростью.

При стационарном распространении фронта горения вдоль образца с охлаждаемой поверхностью зона реакции, проходя через некоторое выделенное сечение, осуществляет запуск волны догорания (в направлении  $y$ ). При последовательном включении процесса в различных элементарных сечениях изменения толщины  $\delta$  можно однозначно связать с координатой  $x = u_0 t$ , отсчитываемой от мгновенного положения фронта горения:  $\delta = \delta(t) = \delta(x/u_0)$ .

Такое представление  $\delta(t)$  предполагает независимость процессов догорания в соседних сечениях, что справедливо лишь вдали от «носика» ( $x = 0$ ), в окрестности которого вследствие большой кривизны фронта осуществляется тепловое взаимодействие соседних слоев.



Подставляя в соотношение (28)  $t = x/u_0$ , найдем профиль волны догорания на расстояниях  $x \gg \delta_0$  от фронта горения

$$\delta \approx \sqrt{2Bx\delta_0} \approx \sqrt{12x\eta_0\delta_0/(6-5\eta_0)}.$$

Поступила в редакцию 12/IV 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

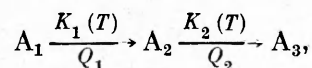
1. С. К. Долуханян, М. Д. Нерсисян, А. Б. Налбандян и др. Докл. АН СССР, 1976, 231, 3, 675.
2. С. К. Долуханян, М. Д. Нерсисян, И. П. Боровническая.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Черногोलова, 1980.
3. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1977, 233, 6, 1130.
4. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 1, 159.
5. А. Г. Истратов, В. Б. Либрович, Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1964, 5, 38.

### НЕЕДИНСТВЕННОСТЬ СТАЦИОНАРНОГО РЕЖИМА ГОРЕНИЯ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ С ЭНДОТЕРМИЧЕСКОЙ СТАДИЕЙ

Е. А. Некрасов, А. М. Тимохин  
(Томск)

Задача о стационарном распространении волны двухстадийной химической реакции в газе и конденсированной среде исследована в [1—4] для случая экзотермичности обеих стадий. Настоящая работа посвящена анализу влияния эндотермичности одной из стадий, когда взаимодействие реагентов протекает в конденсированной фазе.

Стационарное распространение зоны горения, в которой протекает реакция



описывается уравнениями

$$\begin{aligned} a d^2 T / dx^2 - u dT / dx + Q_1 / c_p \Phi_1 + Q_2 / c_p \Phi_2 &= 0, \\ u da_2 / dx &= \Phi_1 - \Phi_2, \\ u da_3 / dx &= \Phi_1 - u da_2 / dx = \begin{cases} \Phi_2 & (\Phi_1 > \Phi_2), \\ \Phi_1 & (\Phi_1 \leq \Phi_2), \end{cases} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} x = -\infty: & \quad T = T_0, \quad a_2 - a_3 = 0, \\ x = \infty: & \quad T = T_K, \quad a_2 = 0, \quad a_3 = 1. \end{aligned}$$

Здесь  $x$  — пространственная координата;  $a$  — температуропроводность;  $T_0$ ,  $T$ ,  $T_K$  — начальная, текущая и конечная температуры в волне горения;  $a_2$ ,  $a_3$  — концентрации промежуточного ( $A_2$ ) и конечного ( $A_3$ ) продуктов взаимодействия; концентрация исходного продукта  $a_1 = 1 - a_2 - a_3$ ;  $\Phi_1 = (1 - a_2 - a_3)^n K_1(T)$ ;  $\Phi_2 = a_2^n K_2(T)$ ;  $Q_i$ ,  $K_i(T) = k_{i0} \exp(-E_i/RT)$  — тепловые эффекты и константы реакции первой ( $i=1$ ) и второй ( $i=2$ ) стадий;  $k_{i0}$ ,  $E_i$  — предэкспоненты и энергии активации;  $R$  — газовая постоянная;  $n$  — порядок реакции;  $c_p$  — теплоемкость;  $u$  — скорость горения.

В задачах с рассматриваемым типом стадийности взаимодействия при  $Q_i > 0$  обнаружено три характерных режима распространения фронта [1—3]: режим отрыва, скорость которого  $u_{11}$  контролируется кинетикой