

## АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ ФРОНТА ГОРЕНИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

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

(Москва)

В работе [1] было показано существование режима послойного автоколебательного распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной среде. При этом предполагалось, что скорость тепловыделения  $\Phi$  в единице объема среды имеет вид:

$$\Phi(T, \eta) = Q\rho k_0(1-\eta)e^{-E/RT}. \quad (1)$$

Здесь  $T$  — температура,  $\eta$  — глубина превращения,  $\rho$  — плотность среды,  $Q$  — тепловой эффект,  $k_0$  — предэкспонент,  $E$  — энергия активации,  $R$  — константа. Вид функции тепловыделения (1) (реакция первого порядка) соответствует представлениям о кинетике химических реакций в гомогенных конденсированных средах. Однако экспериментально послойные автоколебательные режимы распространения фронта реакции были обнаружены главным образом в конденсированных смесях, использующихся для синтеза тугоплавких соединений в волне горения [2].

Химическое взаимодействие в таких системах имеет ряд особенностей, обусловленных гетерогенностью среды (высокие температуры плавления исходных компонентов и продуктов реакции исключают возможность предварительного смешения и последующего гомогенного реагирования).

При твердофазных химических реакциях в смесях существенную роль в процессе взаимодействия играет перенос компонентов через нарастающий слой продукта, который, как правило, определяет скорость процесса [3—5]. Вследствие малых скоростей диффузии в твердой фазе (по сравнению со скоростями тепловой релаксации) распределение температур внутри реагирующих частиц, из которых составлена смесь, практически отсутствует и характерные размеры во фронте горения значительно превышают размер частиц, т. е. гетерогенную в химическом отношении среду можно считать гомогенной в тепловом отношении [6]. Реальная гетерогенность системы проявляется в особом (отличном от (1)) виде функции тепловыделения, отражающем специфику гетерогенного взаимодействия.

Особенностью химических реакций в конденсированных смесях является возможность существенного торможения реакции по мере нарастания слоя продукта, разделяющего реагирующие компоненты. Влияние этого фактора на закономерности стационарного горения в гетерогенных системах исследовано в [7, 8]. Было показано, что при слабом торможении реакции характер распространения фронта тот же, что и для гомогенных систем (имеется узкая по сравнению с зоной прогрева зона реакции, полностью определяющая скорость распространения фронта). При сильном торможении реакции (независимо от конкретного вида кинетического закона) структура фронта горения существенно иная. В этом случае во фронте горения можно выделить три зоны: зону прогрева, зону реакции, определяющую скорость горения, и зону догорания, тепловыделение в которой не оказывает влияния на скорость распространения фронта и структуру первых двух зон.

В настоящей работе исследуется влияние гетерогенности системы на границу, разделяющую области стационарного и автоколебательного

горения, на закономерности автоколебательного горения и на пределы горения при наличии теплопотерь (для гомогенных систем последний вопрос рассматривался в [9]). Дополнительные по сравнению с [1] и [9] исследования позволили также установить некоторые особенности автоколебательного горения, которые ранее не были обнаружены.

### Постановка задачи

Задача о нестационарном распространении фронта экзотермической реакции в однородной в тепловом отношении конденсированной среде сводится к совместному рассмотрению нестационарного уравнения теплопроводности и уравнения для скорости химической реакции, определяющей тепловыделение в системе:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q\omega(T, \eta), \quad (2)$$

$$\rho \frac{\partial \eta}{\partial t} = \omega(T, \eta). \quad (3)$$

Здесь  $t$  — время,  $x$  — координата вдоль направления распространения фронта,  $c$  — теплоемкость,  $\lambda$  — теплопроводность среды,  $\omega$  — скорость химической реакции. Инициирование реакции осуществляется горячей стенкой с температурой  $T_0$  ( $T_0 > T_n$ ), совмещенной с началом координат. Соответствующие граничные условия для уравнений (2), (3) имеют вид ( $\eta_n$  — начальная глубина превращения,  $T_n$  — начальная температура):

$$\begin{aligned} x = +\infty. \quad T = T_n, \\ t = 0: \quad T(x > 0) = T_n, \quad T(x = 0) = T_0, \quad \eta(x > 0) = \eta_n. \end{aligned} \quad (4)$$

По истечении некоторого промежутка времени влияние нагретой стенки на распространение фронта реакции практически исчезает и устанавливается определенный режим распространения фронта реакции по несгоревшему веществу. Отметим, что для существования установившихся режимов необходимо, чтобы было выполнено известное условие:  $\omega \equiv 0$  вблизи  $T_n$ . В противном случае на процесс распространения фронта оказывает влияние выгорание вещества перед фронтом и в строгом смысле стационарное, а также и любое другое установившееся распространение, невозможно [10]. Однако ввиду сильной зависимости скорости реакции от температуры время, за которое могло бы сказаться выгорание вещества перед фронтом, чрезвычайно велико — гораздо больше времени сгорания образцов реальных размеров (и времени численного счета задачи). Поэтому в учете этого условия при численном решении не было необходимости.

Влияние особенности взаимодействия в гетерогенных конденсированных системах на закономерности нестационарного распространения фронта исследовалось на примере тех же кинетических зависимостей, что и в работе [8]. Рассматривалось распространение фронта для двух наиболее распространенных кинетических законов, соответствующих степенному (параболический закон) и экспоненциальному (логарифмический закон) падению скорости с возрастанием глубины превращения:

$$\omega_1 = \frac{k_0}{\eta} e^{-E/RT} \quad (\eta_n < \eta \leq 1), \quad (5)$$

$$\omega_2 = k_0 e^{-m\eta} \cdot e^{-E/RT} \quad (\eta_n < \eta \leq 1), \quad (6)$$

$$\omega \equiv 0 \quad \text{при} \quad \eta > 1.$$

Большие значения параметра  $m$  соответствуют сильному торможению реакции нарастающим слоем продукта. Случай  $m=0$  соответствует реакции нулевого порядка.

### Замечание относительно одномерной постановки задачи

В [11, 12] рассчитывалась в приближении бесконечно узкой зоны реакции устойчивость стационарного фронта в безгазовых составах не только по отношению к одномерным, как в [9], но и по отношению к двумерным возмущениям. В более поздней из этих работ [12] указывается, что в пределах точности приближения бесконечно узкой зоны реакции нельзя выяснить, к каким именно возмущениям — одномерным или двумерным — может оказаться менее устойчивым стационарное горение безгазовых составов<sup>1</sup>. Из этих совершенно справедливых утверждений делается, однако, вывод, что одномерную постановку задачи, которая использовалась в [1, 9] (и в настоящей работе), нельзя применять для расчета нестационарной (в данном случае автоколебательной) скорости горения в области неустойчивости стационарного горения.

Этот вывод нельзя признать обоснованным. Действительно, то обстоятельство, что в определенной области параметров режим стационарного горения неустойчив по отношению не только к одномерным, но и к двумерным возмущениям, вовсе не означает, что в той же области параметров неустойчивым по отношению к двумерным возмущениям будет и автоколебательный режим горения. Заметим, что в отличие от стационарного режима в этой области параметров автоколебательный режим является устойчивым по отношению к одномерным возмущениям [1]. Вопрос об устойчивости одномерного автоколебательного режима горения по отношению к двумерным или трехмерным возмущениям является самостоятельным вопросом и мог бы послужить предметом специального теоретического исследования. Поскольку такое исследование не выполнено (оно связано со значительными математическими трудностями), то в настоящее время только экспериментальные данные могут дать доказательства возможности существования устойчивого к многомерным возмущениям автоколебательного режима горения. Такие доказательства имеются, в частности, в работе [2], где установлено, что горение негазифицирующихся конденсированных систем происходит в ряде случаев в послыном (одномерном) автоколебательном режиме. Иными словами автоколебательный режим горения в экспериментальных условиях [2] был устойчивым.

Таким образом, отсутствуют какие-либо обоснованные теоретические соображения, свидетельствующие о неустойчивости автоколебательного режима, а имеющиеся экспериментальные данные, напротив, указывают на его устойчивость. Поэтому использование существовавшего более простой одномерной постановки задачи для теоретического изучения процессов в области неустойчивости стационарного режима горения, несомненно, является целесообразным.

### Безразмерные уравнения. Параметры задачи

Для решения задачи на ЭВМ система (3) — (6) приводилась к безразмерному виду:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \theta}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial z}{\partial \tau}, \\ \frac{\partial z}{\partial \tau} &= w(z, \theta),\end{aligned}\quad (7)$$

<sup>1</sup> Для безгазовых систем различие между границами устойчивости по отношению к одномерным и двумерным возмущениям, если такое различие имеется, может дать только расчет, учитывающий конечную толщину зоны реакции.

$$\begin{aligned}
w &= z^{-n} \exp[\kappa(1-z) + \theta/(1+\beta\theta)] & (z \leq z_k), \\
w(z, \theta) &= 0 & (z > z_k), \\
\tau &= 0, \quad \xi > 0, \quad \theta = \theta_n, \quad z = 0, \\
\tau &> 0, \quad \xi = 0, \quad \theta = \theta_0.
\end{aligned}$$

Здесь

$$\begin{aligned}
\tau &= t/t_*, \quad \xi = x\sqrt{c\rho/\lambda t_*}, \quad t_* = (\eta_*/k_0) e^{m\eta_*} e^{E/RT_*}, \\
z &= \eta/\eta_*, \quad \theta = \frac{(T-T_*)E}{RT_*^2}, \quad \theta_0 = \frac{(T_0-T_*)E}{RT_*^2}, \quad \theta_n = \frac{(T_n-T_*)E}{RT_*^2}, \\
z_k &= 1/\eta_*, \quad \beta = RT_*/E, \quad \gamma = cRT_*^2/\eta_*QE, \quad \kappa = m\eta_*.
\end{aligned}$$

Значения величин  $\eta_*$ ,  $T_*$ , определяющих масштаб для координат и времени, выбирались таким образом, чтобы безразмерная скорость распространения и ширина фронта были порядка единицы. При параболическом взаимодействии ( $n=1$ ,  $m=\kappa=0$ ) и для небольших значений  $m$  при экспоненциальном законе ( $m>0$ ,  $n=0$ ) этому условию удовлетворяет обычный выбор величин  $\eta_*$  и  $T_*$ :

$$\eta_* = 1, \quad T_* = T_r \quad (T_r = T_n + Q/c).$$

Исследование стационарного распространения фронта горения [7, 8] показало, что для сильного торможения реакции с глубиной превращения (большие значения  $m$ ,  $n=0$ ) в качестве масштабных величин  $\eta_*$  и  $T_*$  удобно выбирать значения

$$T_* = \sqrt{\frac{E}{R} \frac{Q}{cm}}, \quad \eta_* = \frac{T_* \cdot c}{Q} \quad (\kappa = \beta^{-1}), \quad (8)$$

имеющие смысл температуры и глубины превращения, соответствующие максимальной скорости тепловыделения в условиях адиабатического протекания реакции.

Система (4) решалась разностным способом. Находилась пространственно-временное распределение температур и глубин превращения. Скорость распространения фронта реакции  $\omega$  определялась как скорость перемещения в пространстве максимума тепловыделения.

### Критерий устойчивости стационарного горения

Результаты численного анализа задачи (7) показали, что для всех рассмотренных видов кинетических зависимостей распространение фронта реакции происходит либо в стационарном, либо в автоколебательном режимах. В первом случае скорость распространения фронта стремится к некоторому постоянному значению (совпадающему с величиной скорости распространения, найденной из решения стационарной задачи), во втором — скорость движения фронта периодически меняется в процессе распространения (рис. 1).

Переход от одного режима к другому происходит при некотором критическом значении определяющих параметров. Вопрос о критических условиях, соответствующих смене режимов, рассматривался в нескольких работах. В [1] численным расчетом было показано, что в случае реакции первого порядка фронт горения распространяется стационарно, если выполнено следующее условие:

$$\alpha = 9,1 \frac{cRT_r^2}{EQ} - 2,5 \frac{RT_r}{E} > 1. \quad (9)$$

Если же  $\alpha < 1$ , то фронт распространяется в автоколебательном режиме.

Границу, разделяющую два режима распространения фронта, можно найти также и с помощью исследования на устойчивость к ма-



лым возмущениям стационарного режима распространения фронта. В приближении бесконечно узкой зоны реакции такое исследование проведено в [9, 11, 12], а с учетом конечной ширины зоны реакции в работе [13] (для реакции первого порядка в одномерной постановке). Полученные в этих работах результаты удовлетворительно согласуются

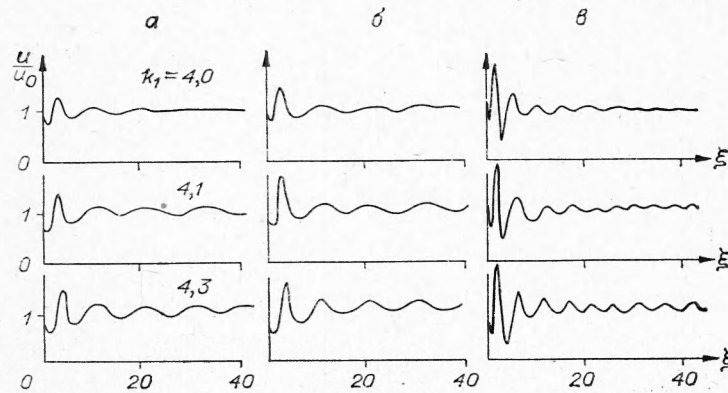


Рис. 1. Распространение фронта горения вблизи границы устойчивости,  $\omega \sim \eta^{-n} \cdot e^{-m\eta} \cdot e^{-E/RT}$ ;  
а)  $n=1, m=0$ ; б)  $n=0, m=0$ ; в)  $n=0, m=30$ .

с формулой (9). В [10, 11] условие устойчивости стационарного режима было выражено через температурный коэффициент скорости горения и представлено в наглядном виде:

$$k = \frac{\partial \ln u_0}{\partial T_H} (T_r - T_H) < k_{кр}, \quad k_{кр} \approx 4. \quad (10)$$

Проведенные на основе системы уравнений (7) численные расчеты показали, что условия устойчивого распространения стационарного фронта (9) или (10), как и следовало ожидать, приближенно остаются применимыми в тех случаях, когда торможение реакции по мере увеличения глубины превращения незначительно и зона реакции стационарного горения является узкой по сравнению с зоной прогресса (кинетический закон (5), а также (6) при  $m \leq 1$ ).

В случае сильного торможения скорости реакции нарастающим слоем продукта (большие значения  $m$  в (6)) условия (9) и (10) перестают выполняться — стационарный режим остается устойчивым при значениях  $\alpha < 1$  или  $k > 4$ .

В [1] отмечалось, что причиной потери устойчивости стационарного режима является избыточное содержание энтальпии (по сравнению с энтальпией исходного вещества и продуктов) во фронте горения и критерий устойчивости (9) может быть выражен через соответствующим образом введенный безразмерный избыток энтальпии. Используя понятие избыточного содержания энтальпии, запишем следующий критерий

$$k_1 = \frac{\partial \ln u_0}{\partial T_H} \cdot \frac{u_0}{\lambda} \int_{-\infty}^x \Delta H dx. \quad (11)$$

Здесь  $u_0$  — массовая скорость горения в стационарном режиме,  $\Delta H$  — разность между удельной энтальпией в данной точке стационарного фронта и удельной энтальпией исходного вещества при  $T = T_H$

$$\Delta H = c(T - T_H) - Q(\eta - \eta_H) = \frac{\lambda}{u_0} \cdot \frac{dT}{dx}. \quad (12)$$

Интеграл в (11) вычисляется до точки стационарного фронта, где скорость реакции максимальна.

Проведенные численные расчеты показали, что условие устойчивости стационарного фронта в форме

$$k_1 < k_{1\text{кр}} \approx 4 \quad (13)$$

оказывается приближенно справедливым как в случае слабого торможения реакции по мере увеличения глубины превращения (узкая зона реакции), так и при сильном торможении, когда зона реакции не узка по сравнению с зоной прогрева (большие  $m$  в (6)) (см. рис. 1).

Учитывая (12), условие устойчивости стационарного фронта можно представить в виде, аналогичном (10):

$$k_1 = \frac{\partial \ln u_0}{\partial T_n} (T_m - T_n) < k_{\text{кр}}, \quad k_{\text{кр}} \approx 4, \quad (14)$$

где  $T_m$  — температура во фронте стационарного горения, при которой скорость тепловыделения имеет максимум. В случае слабого торможения реакции  $T_m \approx T_r$  (14) переходит в (10) (для бесконечно узкой зоны реакции  $T_m = T_r$ ). В случае сильного торможения реакции  $T_m$  существенно меньше  $T_r$  [7, 8] и, следовательно, величина  $k_1$  заметно меньше, чем  $k$ .

Температурный коэффициент  $\partial \ln u_0 / \partial T_n$ , входящий в выражение (14), можно определить из приближенных формул для скорости горения. В случае сильного торможения реакции для этой цели можно воспользоваться следующим выражением, полученным в работе [8]:

$$u_0^2 = e (Q/c) (\partial \omega / \partial T)_{T_*, \eta_*} \cdot \rho^2, \quad (15)$$

где величины  $T_*$ ,  $\eta_*$  определяются из соотношений:

$$T_* = (Q/c) \eta_* + T_n, \quad (\partial \omega / \partial T)_{\eta_*, T_*} = - \frac{c}{Q} (\partial \omega / \partial \eta)_{T_*, \eta_*}. \quad (16)$$

Дифференцирование (15) по  $T_n$  с учетом (16) дает приближенное значение температурного коэффициента, хорошо совпадающее с численным расчетом:

$$\partial \ln u_0 / \partial T_n \approx E / 2RT_*^2 \quad (RT_*/E \ll 1).$$

Следует заметить, что наряду с коэффициентом  $\partial \ln u / \partial T_n$  иногда рассматривается коэффициент  $\partial \ln u_0 / \partial (Q/c)$ , характеризующий зависимость скорости горения от величины максимального разогрева среды в результате реакции (величину  $Q/c$  можно менять, например, разбавляя исходную смесь инертной добавкой). Для узких зон реакции, когда величина скорости горения определяется максимальной температурой  $T_r$ , коэффициенты  $\partial \ln u_0 / \partial T_n$  и  $\partial \ln u_0 / \partial (Q/c)$  практически совпадают.

В случае сильного торможения реакции (широкие зоны реакции) коэффициенты  $\partial \ln u_0 / \partial (Q/c)$  и  $\partial \ln u_0 / \partial T_n$  существенно отличны. Из (15) с учетом (16) имеем

$$\frac{\partial \ln u_0 / \partial (Q/c)}{\partial \ln u_0 / \partial T_n} \approx \eta_* \approx \frac{T_*}{T_r} \quad (RT_*/E \ll 1, \quad T_n/T_* \ll 1). \quad (17)$$

#### Автоколебательное распространение фронта горения

При значениях  $k_1 > k_{1\text{кр}}$  фронт горения (после некоторого этапа установления) распространяется в автоколебательном (пульсирующем) режиме. В этом режиме скорость перемещения фронта не является постоянной, а меняется в процессе распространения по определенному закону, зависящему от степени удаления от границы устойчивости стационарного горения, т. е. от величины  $k_1$ . Для всех рассмотренных кинетических законов, описывающих тепловыделение в системе, основные закономерности автоколебательного распространения фронта горения являются одинаковыми.

При небольших удалениях от границы устойчивости стационарного горения ( $k_1$  незначительно больше  $k_{1кр}$ ) скорость распространения совершает малые практически гармонические колебания около своего стационарного значения (рис. 2, а, б). Длина волны колебаний скорости на пределе устойчивости приблизительно равна  $2\pi\lambda/cu_0$ . По мере удаления от границы (возрастание  $k_1$ ) амплитуда колебаний увеличивается от нуля до некоторого наибольшего значения, при этом незначительно увеличивается также и длина волны. При дальнейшем увеличении параметра  $k_1$  происходит изменение структуры колебаний — появляются двойные структуры (на одном периоде имеются два всплеска скорости, рис. 2, в), а длина волны колебаний примерно удваивается.

Дальнейшее увеличение параметра  $k_1$  приводит после некоторого возрастания амплитуды при неизменной структуре колебаний к очередному изменению структуры, в результате чего длина волны снова примерно удваивается (рис. 2, г, д, е).

Процесс перестройки колебаний, связанный с удвоением их периода, происходит в узком диапазоне изменения параметра  $k_1$ . При значениях  $k_1$ , соответствующих области перестройки структуры, имеет место сложный закон изменения скорости в процессе распространения, возможно, обусловленный длительностью процесса установления автоколебательного режима.

Представленные на рис. 2 структуры колебаний скорости при автоколебательном режиме распространения соответствуют трехкратному удвоению длины волны колебаний. Режимы, соответствующие дальнейшему возрастанию  $k_1$ , в настоящей работе не исследовались из-за больших вычислительных трудностей, связанных с чередованием резких возрастаний и падений скорости в моменты «вспышек» и последующих депрессий<sup>1</sup>.

### Роль температурной зависимости скорости реакции при автоколебательном распространении фронта горения

Резкое возрастание скорости распространения в моменты «вспышек» обусловлено тем, что в процессе нестационарного сгорания прогретого слоя образуются участки локального перегрева вещества, температура в которых значительно превышает адиабатическую температуру горения  $T_r = T_n + Q/c$ . Это иллюстрирует рис. 3, на котором представлены пространственно-временные температурные профили. На рис. 3 макси-

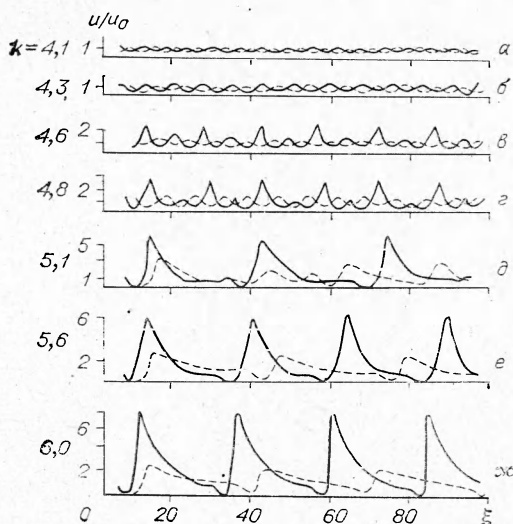


Рис. 2. Изменение структуры пульсаций при удалении от предела устойчивости (параболический закон,  $T_0 c/Q = 0,05$ ).

<sup>1</sup> Структуры, соответствующие трехкратному удвоению длины волны, были получены только для кинетических законов, соответствующих узким зонам реакции. Для широких зон реакции (большие значения  $m$  в (6)) были получены двойные структуры; анализ структур, соответствующих дальнейшему возрастанию параметра  $k$ , требует чрезвычайно больших затрат машинного времени.

мальная температура в местах локального перегрева значительно превышает адиабатическую температуру горения ( $T_m \approx 1,5T_r$ ).

Температуры горения реальных конденсированных систем, как правило, очень велики ( $T_r = 2500-3500^\circ\text{C}$ ), поэтому интервал температур, в котором осуществляется химическое превращение при нестационарном рассмотрении фронта, оказывается очень большим. Учитывая, что в реальных ситуациях аррениусовская зависимость (с постоянным значением энергии активации) для скорости реакции может не выполняться для столь широкого температурного диапазона, представляет интерес рассмотреть вопрос о роли температурной зависимости скорости реакции при автоколебательном распространении фронта горения.

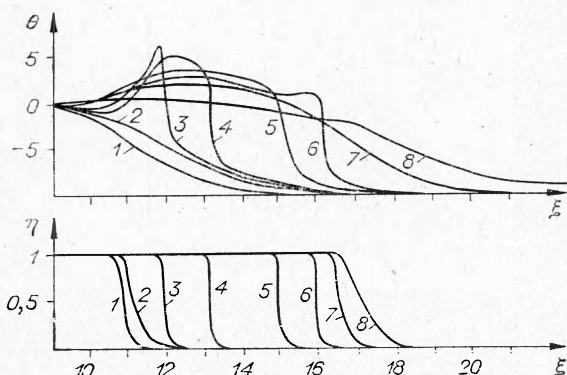


Рис. 3. Пространственно-временное распределение температуры и глубины превращения во фронте горения (параболический закон,  $\theta_n = -10$ ,  $k_1 = 6,0$ ).

структуры колебаний со значительными локальными перегревами, соответствующими значительному удалению от предела устойчивости. Для выяснения влияния температурной зависимости скорости реакции в высокотемпературной области (при  $T > T_r$ ) на закономерности автоколебательного горения использовался следующий прием. Исследовалось распределение фронта в предположении, что скорость реакции активирована лишь до некоторой температуры  $\theta_2$  ( $\theta_2 > \theta_r$ ), а при температурах больших, чем  $\theta_2$ , скорость реакции перестает быть активированной ( $\partial w / \partial \theta = 0$ ,  $\theta > \theta_2$ ). Сравнение картин распространения фронта при различных значениях параметра  $\theta_2$  дает возможность оценить влияние возможного отклонения температурной зависимости скорости от закона Аррениуса в высокотемпературной области ( $T > T_r$ ) на закономерности автоколебательного распространения фронта горения.

Результаты расчетов, соответствующие неактивированным при  $\theta > \theta_2$  функциям, представлены на рис. 2, 4. На рис. 2 наряду со сплошными линиями, соответствующими аррениусовским функциям тепловыделения во всем интервале температур, нанесены штриховые кривые, отвечающие неактивированным, начиная с температуры  $\theta_2 = \theta_r$  зависимостям, скорости реакции. Рис. 4 иллюстрирует роль параметра  $\theta_2$ . По мере приближения  $\theta_2$  к  $\theta_r$  происходит уменьшение амплитуд колебаний во время вспышек; длина волны и средняя скорость распространения меняются незначительно.

На основании полученных результатов можно представить следующую картину распростране-

ния энергии активации) для скорости реакции может не выполняться для столь широкого температурного диапазона, представляет интерес рассмотреть вопрос о роли температурной зависимости скорости реакции при автоколебательном распространении фронта горения.

Такое рассмотрение было проведено для параболического закона взаимодействия, в случае которого была возможность рассчитать сложные

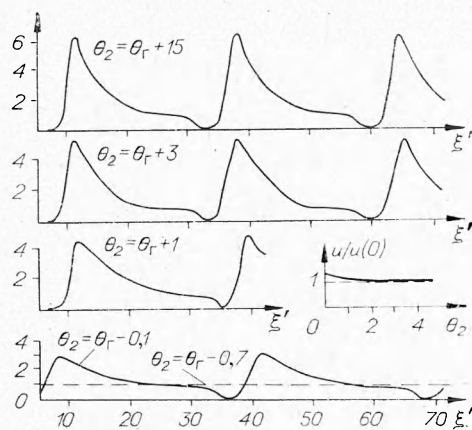


Рис. 4. Структура пульсаций для неактивированной при  $\theta > \theta_2$  скорости реакции (параболический закон,  $k_1 = 5,6$ ).



ния фронта горения в автоколебательном режиме. В отличие от стационарного режима горения, при котором скорость распространения волны прогрева и скорость распространения фронта реакции взаимосогласованы и всегда равны друг другу, в автоколебательном режиме скорость распространения фронта превращения в некоторый момент оказывается больше скорости распространения температурного фронта. При этом зона реакции начинает распространяться по предварительно прогретому веществу с возрастающей скоростью, в результате чего толщина прогретой зоны в непрореагировавшем веществе уменьшается (рис. 3, 3, 4). С уменьшением размеров прогретой зоны увеличивается теплоотвод из зоны реакции (температурные профили становятся более крутыми), что в конечном счете приводит к понижению температуры в зоне реакций (рис. 3, 5, 6), а вместе с ней и скорости распространения фронта превращения.

В наступающей вслед за этим депрессии (рис. 3, 7, 8) происходит восстановление прогретого слоя за счет теплового потока из области сгоревшего вещества, после чего следует очередная вспышка. Полный период колебаний ( $\tau_{\text{п}}$ ) скорости можно представить в виде суммы двух времен: времени нестационарного прогретого слоя (время вспышки)  $\tau_{\text{нг}}$  и времени восстановления прогретого слоя (время депрессии)  $\tau_{\text{д}}$ .

По мере удаления от границы возникновения автоколебаний все большая часть прогретого слоя уничтожается во время нестационарного горения; одновременно растет время восстановления прогретого слоя. Для выраженного автоколебательного режима  $\tau_{\text{нг}}$  становится существенно меньше  $\tau_{\text{д}}$ , так что период колебаний практически определяется временем депрессии  $\tau_{\text{п}} \approx \tau_{\text{д}}$ .

Таким образом, время депрессий, а вместе с ним и основные характеристики автоколебательного режима — средняя скорость горения и период колебаний — определяются низкотемпературной (при  $T < T_r$ ) кинетикой. Высокотемпературная кинетика, определяющая характер нестационарного сгорания прогретого слоя, существенно влияет лишь на максимальное за период значение нестационарной скорости горения.

Определяющую роль низкотемпературной кинетики при нестационарном распространении фронта реакции иллюстрирует рис. 5, на котором представлена картина распространения фронта при условии, что скорость реакции тождественно обращается в нуль при температурах ниже некоторой температуры  $\theta_1 < \theta_r$  (при  $\theta > \theta_1$  вид источника  $\omega(\theta, \eta)$  остается прежним). При значениях  $\theta_1$ , меньших некоторого критического  $\theta_{1*} \approx -2$ , обрезка источника при  $\theta < \theta_1$  практически не сказывается на распространении фронта горения. Однако при значениях  $\theta_1 \geq \theta_{1*}$  регулярное распространение фронта реакции оказывается невозможным<sup>1</sup>. Это связано с тем, что восстановление прогретого слоя в несгоревшем веществе происходит за счет охлаждения продуктов горения по законам инертного теплообмена. Если в

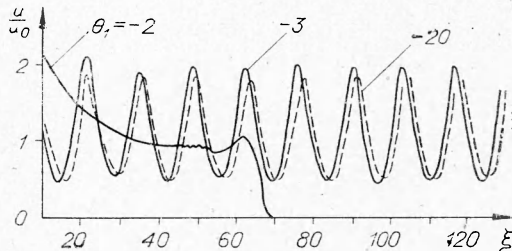


Рис. 5. Автоколебательное распространение фронта при обрезке источника в низкотемпературной области ( $\omega(\theta < \theta_1) \equiv 0$ ).

<sup>1</sup> Если температура накаливаемой стенки  $\theta_0$ , которой осуществляется зажигание, постоянно поддерживается выше  $\theta_{1*}$ , то после длительной депрессии (в течение которой происходит восстановление прогретого слоя от накаливаемой стенки) реакция вспыхивает вновь, однако, пройдя некоторое расстояние, фронт горения снова останавливается. Времена депрессии в дальнейшем увеличиваются пропорционально квадрату расстояния от накаливаемой поверхности. При импульсном зажигании после некоторого периода распространения наступает погасание.

процессе прогрева температура в несгоревшем веществе остается все время меньше, чем  $\theta_1$ , то распространение фронта реакции прекращается.

Суммируя результаты настоящего раздела, можно сделать вывод, что основные закономерности автоколебательного режима горения определяются кинетикой химического взаимодействия примерно в том же интервале изменения температуры, который является определяющим и для стационарного распространения фронта экзотермической реакции (для узких зон реакции  $T_r < T < T_1$ , где  $T_1$  меньше  $T_r$  на 1—2 характеристических интервала  $RT_r^2/E$ ).

### Распространение фронта реакции при П-образной функции тепловыделения

Для выяснения роли температурной зависимости функции тепловыделения при автоколебательном распространении фронта экзотермической реакции представляет интерес сопоставить рассмотренную выше картину распространения с распространением фронта при П-образном задании функции источника:

$$\begin{aligned} w &= 0, & T < T_1, & \quad \eta = 0, \\ w &= w_0, & T > T_1, & \quad 0 < \eta \leq 1. \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь  $w_0$  и  $T_1$  — величина скорости и температура начала реакции соответственно.

Следует заметить, что предположения о существовании некоторой температуры, соответствующей началу реакции, и о слабой зависимости скорости реакции от температуры имеют реальный смысл при рассмотрении распространения фронта горения в конденсированных смесях, компоненты которых взаимодействуют в жидкой фазе. Начало реакции в этом случае определяется температурой плавления наиболее тугоплавкого компонента ( $T_1 = T_{пл}$ ) и при диффузионном режиме взаимодействия компонентов (при достаточно больших размерах частиц или при несмешивающихся исходных компонентах) скорость реакции в таких системах практически не зависит от температуры<sup>1</sup>.

Аналитическое исследование устойчивости стационарного распространения фронта реакции к малым возмущениям при источнике тепловыделения вида (18) приводит к условию:

$$k = \frac{\partial \ln u_0}{\partial T_H} (T_r - T_H) < k_{кр}, \quad k_{кр} \approx 4,$$

совпадающему с условием (10) и полученному при рассмотрении устойчивости стационарного распространения бесконечно узкой реакционной зоны.

Результаты численного анализа нестационарного распространения фронта в случае П-образного источника тепловыделения представлены на рис. 6. Устойчивое стационарное распространение имеет место при  $k < 4,1$ <sup>2</sup>. Вблизи границы устойчивости ( $k \approx 4,1$ ) распространение фронта имеет автоколебательный характер с незначительной (меньше 10%) амплитудой изменения скорости и длины волны  $x_0 = 2\pi \frac{\lambda}{cu_0}$ . При дальнейшем увеличении параметра  $k$  самостоятельное (без постоянного под-

<sup>1</sup> Слабая зависимость скорости тепловыделения от температуры имеет место и при распространении пламени по взвеси частиц в газе [14], когда частицы в зоне реакции реагируют в диффузионном режиме, а граница между зонами реакции и прогрева определяется температурой воспламенения частицы.

<sup>2</sup> При  $k_1 < 4,1$  в некоторых случаях имели место незначительные колебания скорости, амплитуда и частота которых зависели от шага численного счета (с уменьшением шага амплитуда уменьшалась, частота увеличивалась), что указывает на «расчетную» природу этих колебаний, связанную с разрывным заданием скорости тепловыделения.

вода тепла от горячей стенки) распространение фронта оказывается невозможным (рис. 6, 1). При увеличении импульса зажигания возникает повторная вспышка, которая также кончается погасанием (рис. 6, 2). Отсутствие распространения, очевидно, объясняется теми же причинами, что и в рассмотренном выше случае прекращения процесса горения при обрезке аррениусовской функции тепловыделения в области низких температур.

Решение стационарных уравнений горения при П-образном источнике тепловыделения приводит к следующей неявной зависимости скорости распространения фронта от определяющих параметров:

$$\frac{\lambda \rho \omega_0}{c u_0^2} \left( 1 - e^{-u_0^2 c / \lambda \rho \omega_0} \right) = \frac{T_1 - T_n}{T_r - T_n}. \quad (19)$$

При малых значениях параметра  $(T_1 - T_n) / (T_r - T_n)$  из соотношения (19) можно получить следующее выражение для  $k$ :

$$k = \frac{1}{2} \frac{T_r - T_n}{T_r - T_1} \cdot \frac{1}{1 - \frac{4}{3} \frac{T_r - T_1}{T_r - T_n}}, \quad ((T_r - T_1) / (T_r - T_n) \ll 1). \quad (20)$$

Величина  $(T_r - T_1) / (T_r - T_n)$  есть отношение ширины (по температуре) зоны реакции ко всему температурному диапазону во фронте горения. При значениях  $(T_r - T_1) / (T_r - T_n) \approx 0,15$  фронт горения распространяется стационарно. Кризис стационарного распространения (автоколебательное распространение с малой амплитудой изменения скорости) наступает при  $(T_r - T_1) / (T_r - T_n) \approx 0,15$ . Выраженный автоколебательный режим распространения при П-образном источнике не реализуется: значениям  $k$ , существенно превышающим  $k_{кр}$  ( $(T_r - T_1) / (T_r - T_n) < 0,15$ ), отвечает не автоколебательное распространение фронта, как это имеет место для аррениусовской зависимости, а погасание (без постоянного подвода энергии от источника зажигания). Таким образом, в случае П-образного источника распространение фронта может иметь место лишь при не слишком узких зонах реакции.

#### Пределы распространения фронта горения в конденсированных системах при наличии тепловых потерь

Распространение фронта горения в реальных условиях сопровождается тепловыми потерями, которые, как известно, могут приводить к срыву горения. Теоретически это явление было рассмотрено Я. Б. Зельдовичем [15], который вычислил значение скорости на пределе горения при распространении пламени в газах:  $u_{ад} / u_{пр} = \sqrt{e}$ . Здесь  $u_{ад}$  — скорость распространения в адиабатических условиях,  $u_{пр}$  — значение скорости на пределе горения. При выводе этого соотношения предполагалось, что распространение фронта горения является стационарным до самого момента срыва. Для горения газов такая ситуация действительно имеет место в отличие от конденсированных систем, для которых в широком диапазоне изменения параметров реализуется автоколебательный режим распространения. В связи с этим представляет интерес рассмотреть роль теплотерь при распространении фронта реакции в конденсированных средах.

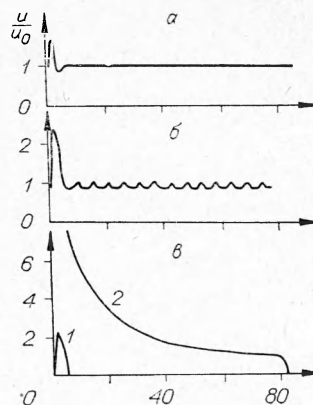


Рис. 6. Распространение фронта горения при П-образном источнике тепловыделения.

а)  $k=3,9$ ; б)  $k=4,1$ ; в)  $k=4,3$ .  
1 —  $\tau_{имп} = 10$ ; 2 —  $\tau_{имп} = 300$ .

При наличии теплотерь в окружающую среду в уравнение теплопроводности (2) следует добавить член, учитывающий теплоотвод

$$\text{ср } \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q\omega(\eta, T) - \alpha(T - T_c),$$

где  $T_c$  — температура окружающей среды (принималась равной начальной температуре образца,  $T_c = T_n$ );  $\alpha$  — эффективный коэффициент теплообмена; слабая зависимость величины  $\alpha$  от температуры соответствует кондуктивному механизму теплопотерь, что и предполагалось при расчетах.

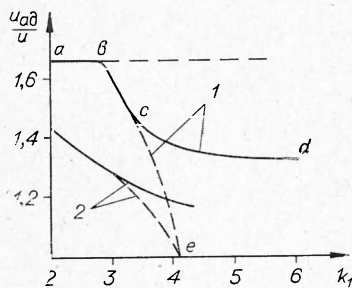


Рис. 7. Численные расчеты распространения фронта реакции при наличии тепловых потерь.

Для параболического закона взаимодействия в области параметров, расположенной левее линии  $abce$ , осуществляется режим стационарного горения; область параметров, ограниченная линией  $ecd$ , соответствует автоколебательному режиму; в области, расположенной выше кривой  $abcd$ , распространение фронта горения невозможно. На аналогичные области разделяют плоскость кривые 2 при логарифмическом законе взаимодействия. Из рис. 6 видно, что при наличии теплопотерь (т. е. при значениях величины  $u_{ад}/u_{пр} > 1$ ) граница между стационарным и автоколебательным режимами горения смещается в область меньших значений параметра  $k_1$ . Участок  $ab$  кривой 1 есть предел стационарного горения по Зельдовичу (отношение  $u_{ад}/u_{пр} = \sqrt{e}$ ). Участок  $ed$  есть предел автоколебательного режима горения (отношение  $u_{ад}/u_{пр}$  на этом участке заметно меньше, чем  $\sqrt{e}$ ). В точке  $c$  предел автоколебательного режима и граница между автоколебательным и стационарным режимами совпадает. На участке  $bc$  граница устойчивости стационарного режима и предел горения совмещены и потеря устойчивости стационарным режимом приводит не к автоколебательному распространению, а к срыву горения. Подобный же характер имеют кривые 2 для случая сильного торможения реакции.

Специфика действия тепловых потерь в случае сильного торможения проявляется в зависимости конечной глубины превращения от уровня теплопотерь. В отличие от кинетических законов, соответствующих слабому торможению реакции, для которых конечная глубина превращения даже на пределе горения всегда равна единице, в случае сильного торможения наличие теплопотерь может приводить к значительному недогоранию, т. е. конечная глубина превращения вещества  $\eta_k$  может существенно отличаться от единицы (рис. 8). При достаточно сильном торможении недогорание может иметь место при теплопотерях, практически не сказывающихся на величине скорости распространения фронта горения.

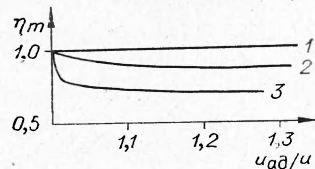


Рис. 8. Зависимость максимальной глубины превращения во фронте горения от уровня теплопотерь ( $k_1 = 3,7$ ). Закон: 1 — параболический, 2 — экспоненциальный,  $m = 20$ , 3 — экспоненциальный,  $m = 30$ .



**Сопоставление с результатами  
экспериментального исследования  
автоколебательного распространения фронта горения**

В заключение результаты теоретического рассмотрения сопоставим с имеющимися экспериментальными данными по автоколебательному распространению фронта горения [2]. При фоторегистрации процесса горения конденсированных смесей наблюдается как стационарное, так и автоколебательное распространение фронта реакции [2]. Одна из таких фоторегистраций, приведенная в работе [2], представлена на рис. 9. Видно, что процесс горения носит явно выраженный нестационарный характер. Распространение фронта происходит не с постоянной скоростью, а скачкообразно: быстрое перемещение чередуется с длительными остановками (депрессиями). Скачкообразный характер распространения подтверждает слоистая структура сгоревшего образца, который в ряде случаев можно разделить на отдельные чешуйки. Интересно сопоставить с фотографией процесса распространения фронта горения расчетные кривые, показывающие зависимость расстояния, пройденного фронтом, от времени при различных значениях параметра устойчивости  $k_1$ . На рис. 10 по оси ординат отложено расстояние  $\bar{x}$ , пройденное фронтом к некоторому моменту времени  $\bar{t}$ . В качестве единиц измерения выбраны ширина зоны прогрева и характерное время ее прохождения при значении  $k_1 = k_{1кр}$



Рис. 9. Фоторегистрация процесса распространения фронта горения в смеси 3 Nb+2 B [2].

$$\bar{x} = \frac{x \cdot u (k_{1кр}) \cdot c}{\lambda}, \quad \bar{t} = \frac{t \cdot u^2 (k_{1кр}) \cdot c}{\lambda \rho}.$$

Из рис. 10 видно, что распространение фронта может носить скачкообразный, пульсирующий характер, аналогичный представленному на фоторегистрации процессу горения (см. рис. 9).

Постепенно меняя значения  $k_1$ , можно наблюдать переход от стационарного к автоколебательному режиму распространения. В экспериментальных условиях изменение параметра  $k_1$  можно осуществить, разбавляя исходную смесь какой-либо инертной добавкой, например продуктами горения. При этом будет происходить понижение температуры горения, что соответствует возрастанию значения  $k_1$ . Результаты такого эксперимента представлены на рис. 11, на котором нанесены кривые изменения скорости горения и частоты пульсаций в зависимости от количества введенной добавки. В неразбавленной смеси колебаний скорости наблюдать не удастся. Заметные пульсации появляются при некотором количестве введенной добавки. При дальнейшем увеличении

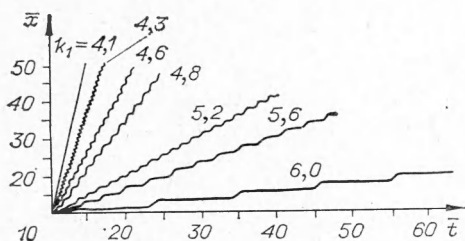


Рис. 10. Расчетные зависимости  $x(t)$  при автоколебательном распространении фронта горения для различных значений параметра  $k_1$  (параболический закон).

доли инерта в составе исходной смеси колебания становятся ярко выраженными, частота пульсаций убывает, что находится в качественном согласии с теоретическими представлениями.

Интересно сопоставить теоретическое значение частоты пульсаций на границе возникновения автоколебаний с экспериментальным. На пределе исчезновения автоколебательного режима, где амплитуда изменения скорости

обращается в нуль, частота колебаний стремится к величине

$$v_{\text{пр}} \approx \frac{u^2 c}{2\pi \lambda \rho} \quad (21)$$

Подставляя в выражение (21) примерное значение коэффициента температуропроводности  $\lambda/c\rho \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  и наблюдаемое значение линейной скорости распространения на границе автоколебаний  $u/\rho \approx 0,03 \text{ м/с}$ ,

имеем  $v_{\text{пр}} \approx 70 \text{ с}^{-1}$ , что хорошо согласуется с экспериментальным значением ( $v_{\text{пр}} \approx 50 \text{ с}^{-1}$ ). Экспериментальное определение влияния теплотеря на скорость автоколебательного распространения фронта [16] показало, что отношение значения скорости горения без теплотеря к значению скорости на пределе распространения ниже величины  $\sqrt{e} = 1,67$  ( $u_{\text{ад}}/u_{\text{пр}} \approx 1,3$ ), что соответствует результатам теоретического анализа.

Авторы выражают благодарность Н. А. Белкиной за помощь в оформлении работы.

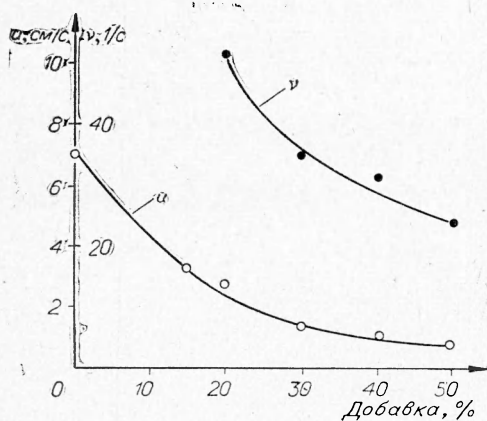


Рис. 11. Влияние разбавления на скорость распространения фронта и частоту пульсаций  $\nu$  при горении смеси  $\text{Hf} + 2\text{V}$ .

Поступила в редакцию  
28/V 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1971, 7, 1.
2. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1973, 208, 4.
3. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакция в смесях твердых веществ. М., Стройиздат, 1971.
4. К. Хауффе. Реакция в твердых телах и на их поверхности. М., ИЛ, 1968.
5. Окисление металлов. Под ред. Ж. Бенара. Т. 1. М., Металлургия, 1968.
6. А. П. Алдушин, Б. И. Хайкин. Матер. 11-й Всесоюз. конф. по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем. Одесса, 1972; Металлотермические процессы в химии и металлургии. Матер. конф. Т. 2, Киев, 1973.
7. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1972, 204, 5.
8. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1972, 8, 2.
9. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин. Сб. «Горение и взрыв». М., «Наука», 1972, стр. 161.
10. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967, стр. 361.
11. Г. М. Махвиладзе, Б. В. Новожилов. ПМТФ, 1971, 5.
12. Г. М. Махвиладзе, Б. В. Новожилов. Сб. «Тепло- и массоперенос». Т. 2, Минск, 1972.
13. Э. И. Максимов, К. Г. Шкадинский. ФГВ, 1971, 7, 3.
14. Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1971, 201, 1.
15. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 1.