

М. И. Шилляев, В. Э. Борзыл, А. Р. Дорохов, В. Е. Овчаренко

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИЗ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ЭЛЕКТРОТЕПЛОГО ВЗРЫВА

Предложен алгебраический метод нахождения термокинетических параметров реагирующих систем с использованием термографических кривых. Апробирование вычислительного алгоритма проведено на примере задачи об электротеплом взрыве в системе $3\text{Ni} + \text{Al}$ в смеси с различным процентным содержанием инертного наполнителя.

Результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

При реализации процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) [1, 2] обычно получают термограммы процесса, которые имеют вид, приведенный на рис. 1.

Методы определения термокинетических постоянных, например из условий зажигания реакционных смесей или же по функциям тепловыделения, имеют тот принципиальный недостаток, что всегда существует некоторая условность в выборе температуры, к которой относится скорость реакции. И, наконец, если удастся провести расчет термографической кривой, то по результатам ее сравнения с экспериментом можно получить значения термокинетических постоянных, которые играют роль свободных параметров задачи. Однако решение задачи определения термографической кривой путем априорного задания кинетической функции предполагает наличие предварительной информации о виде кинетического закона. Частично этого недостатка лишен метод экспоненциальных множителей (МЭМ) [3].

Изменение температуры реагирующей системы при ЭТВ в простейшей постановке описывается системой уравнений энергии и кинетики (прямая задача):

$$(c\rho)_{\Sigma} \frac{dT}{dt} = \Phi + q_i, \quad (1)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{\Phi}{Q\rho(1-\vartheta_N)}. \quad (2)$$

Здесь функция тепловыделения имеет вид

$$\Phi = (Qk)_0 \varphi(\eta) \exp(-E/RT) (1 - \vartheta_N), \quad (3)$$

а кинетический закон

$$\varphi(\eta) = \frac{(1 - \eta)^n \exp(-l\eta)}{i_1^m}. \quad (4)$$

В формулах (1)–(4) $(c\rho)_{\Sigma}$ — массовая теплоемкость реагирующей смеси; T — температура; q_i — мощность внутренних источников тепла за счет прохождения электрического тока; Q — тепловой эффект реакции; ρ — плотность смеси; ϑ_N — массовая концентрация инертного ком-



Рис. 1. Экспериментальная зависимость температуры от времени (термографическая кривая) при ЭТВ в системе $3\text{Ni} + \text{Al} + \text{ИН}$.

понента (ИН) в смеси; η — степень превращения вещества; $(Qk)_0$ — предэкспонент; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; n, l, m — константы.

Решение задачи (1) — (4) при соответствующих начальных условиях позволяет получить вид термографической кривой $T = T(t)$.

Обратная задача ставится так: по зависимости $T(t)$, полученной из эксперимента, определить параметры $(Qk)_0, n, m, l$ и E . Если вид зависимости $\Phi(\eta)$ отличен от (4), то определяются не перечисленные выше, а соответствующие этой зависимости параметры. Прологарифмировав выражение (3) для Φ , получим алгебраическое уравнение для искомых параметров

$$\ln \left[\frac{\Phi}{(1 - \vartheta_N)} \right] = \ln (Qk)_0 - \frac{1}{RT} (E) - \eta(l) + \ln(1 - \eta)(n) - \ln \eta(m). \quad (5)$$

Положим $Y_j = \ln [\Phi / (1 - \vartheta_N)]$, $X_1 = \ln (Qk)_0$, $X_2 = -(E/R)$, $X_3 = n$, $X_4 = -m$, $X_5 = -l$, тогда уравнение (5) примет вид

$$X_1 + \frac{1}{T} X_2 + \eta X_3 + \ln(1 - \eta) \cdot X_4 + \ln \eta \cdot X_5 = Y_j. \quad (6)$$

Задача определения искомых величин X_i сходна в математическом отношении с задачей обработки совокупных и совместных измерений [4], в которой величины X_i определяются по результатам измерений других величин, которые являются их функциями:

$$F_j(X_i) = Y_j. \quad (7)$$

Здесь $i = 1, 2, \dots, n$ — порядковый номер неизвестной величины X ; $j = 1, 2, \dots, n$ — порядковый номер прямых измерений величины Y .

Как в результатах прямых измерений содержатся случайные погрешности, так они имеются и в результатах совокупных (совместных) измерений. При $m < n$ система уравнений (7) не имеет решения, при $m = n$ такое решение есть. При $m > n$ система (7) снова алгебраически не определена, так как эти уравнения несовместимы, поскольку правые части выражений (7) не содержат точных значений Y_j , а измерены со случайными погрешностями: $Y_j = Y_j + \Delta Y_j$.

Правда, при $m > n$ в случае нормального распределения ошибок измерений Y_j можно найти такую совокупность значений X_i , которые с наибольшей вероятностью удовлетворяли бы (7). Эта цель достигается с помощью принципа Лежандра [5]. Запишем систему (7) в виде

$$\{a_{ji}X_i - Y_j = 0\}, \quad (8)$$

где по одинаковым индексам производится суммирование. Ввиду наличия погрешностей правые части (8) в действительности не равны нулю, а некоторым значениям v_j , т. е.

$$\{a_{ji}X_i - Y_j = v_j\}. \quad (9)$$

В соответствии с принципом Лежандра наиболее вероятными значениями неизвестных величин X_i в этом случае будут такие, при которых сумма квадратов остаточных погрешностей v_j минимальна, т. е.

$$\sum_{j=1}^m v_j^2 = \min. \quad (10)$$

Условием минимума является равенство нулю первых производных:

$$\frac{\partial}{\partial X_i} \sum_{j=1}^m v_j^2 = 2 \sum_{j=1}^m v_j \frac{\partial v_j}{\partial X_i} = 0. \quad (11)$$

Подставив в (11) выражения для v_j из (9), получим новую систему уравнений

$$\{b_{ki}X_i = c_k\}, \quad k = 1, \dots, n. \quad (12)$$

Число уравнений в (12) равно числу неизвестных, поэтому такая система алгебраических уравнений разрешима. Следует отметить, что хотя при обосновании принципа Лежандра (способа наименьших квадратов) делалось предположение о том, что распределение погрешностей измерений соответствует нормальному закону распределения, в [6] доказано, что оценки, основанные на этом подходе, обладают наименьшими ошибками и при других законах распределения погрешностей.

В системе (8) для задачи об ЭТВ $a_{j1} = 1$, $a_{j2} = 1/T_j$, $a_{j3} = \ln(1 - \eta_j)$, $a_{j4} = \ln \eta_j$, $a_{j5} = \eta_j$, $Y_j = \ln [\Phi_j / (1 - \vartheta_N)]$.

При переходе к системе уравнений (12) коэффициенты b_{ki} и свободные члены c_k примут вид:

$$\begin{aligned}
 b_{11} &= m, & b_{23} &= b_{32} = \sum_1^m \ln(1 - \eta_j), \\
 b_{12} &= b_{21} = \sum_1^m (1/T_j), & b_{24} &= b_{42} = \sum_1^m \ln(\eta_j/T_j), \\
 b_{13} &= b_{31} = \sum_1^m \ln(1 - \eta_j), & b_{25} &= b_{52} = \sum_1^m (\eta_j/T_j), \\
 b_{14} &= b_{41} = \sum_1^m \ln \eta_j, & b_{33} &= \sum_1^m [\ln(1/(1 - \eta_j))]^2, \\
 b_{15} &= b_{51} = \sum_1^m \eta_j, & b_{34} &= b_{43} = \sum_1^m \ln(1 - \eta_j) \ln \eta_j, \\
 c_1 &= \sum_1^m \ln [\Phi_j / (1 - \vartheta_N)], & b_{35} &= b_{53} = \sum_1^m [\ln(1 - \eta_j)] \eta_j, \\
 c_2 &= \sum_1^m (1/T_j) \ln [\Phi_j / (1 - \vartheta_N)], & b_{44} &= \sum_1^m (\ln \eta_j)^2, \\
 c_3 &= \sum_1^m \ln(1 - \eta_j) \ln [\Phi_j / (1 - \vartheta_N)], & b_{45} &= b_{54} = \sum_1^m (\ln \eta_j) \eta_j, \\
 c_4 &= \sum_1^m \ln \eta_j \ln [\Phi_j / (1 - \vartheta_N)], & b_{55} &= \sum_1^m \eta_j^2, \\
 c_5 &= \sum_1^m \eta_j \ln [\Phi_j / (1 - \vartheta_N)], & &
 \end{aligned}$$

Для определения коэффициентов b_{ki} и постоянных c_k необходимо задать на термографической кривой при j -й ($j = 1, \dots, m$) величине температуры значения Φ_j и η_j . Последние определяются по известной зависимости $T(t)$ в результате решения задачи (1), (2). При расчете мощность внутренних источников тепла, обусловленных омическим разогревом смеси, определялась по начальному участку термографической кривой с использованием соотношения

$$q_i = (c\rho)_\Sigma \frac{dT}{dt}. \quad (13)$$

Часть термографической кривой, которая соответствовала периоду времени после начала реагирования, интерполировалась кубическими сплайнами с равномерным шагом [7]. Применение сплайн-интерполяции автоматически решает вопрос о непрерывности как самой функции, так и ее первой производной. Чтобы определить среднеквадратичное отклонение при определении термокинетических параметров, необходимо найти невязки v_j . Для этого подставим в (9) значения X_i из (6). В итоге получим значения v_j^2 и сумму квадратов остаточных погрешностей

$$s(X_i) = \sqrt{\frac{\sum_1^m v_j^2 A h_i}{(m-n)D}}, \quad (14)$$

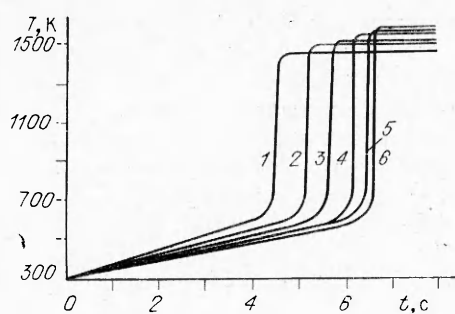


Рис. 2. Расчетные термографические кривые при ЭТВ в системе $3\text{Ni} + \text{Al} + \text{ИН}$. Концентрация инерта $\Phi_{\text{И}} = 0,45$ (1), 0,3 (2), 0,25 (3), 0,1 (4), 0,06 (5), 0 (6).

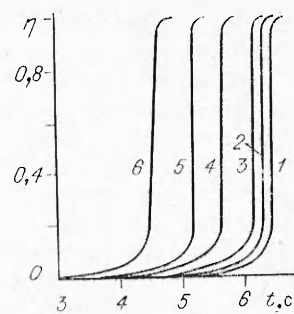


Рис. 3. Изменение степени превращения η при ЭТВ в системе $3\text{Ni} + \text{Al} + \text{ИН}$ (обозначения аналогичны рис. 2).

где Ah_i — адъюнкты элементов b_{hi} главной диагонали определителя D (при $h = i$), полученные вычеркиванием строки h и столбца i , соответствующих данному элементу, умноженному на $(-1)^{h+i}$. Полностью расписанные выражения (14) громоздки, поэтому здесь не приводятся. Конкретная их запись для случая $m = 3$ содержится в [4].

При заданной доверительной вероятности γ и числе степеней свободы $(m - n)$ доверительные границы ε_i случайной составляющей погрешности определения термокинетических параметров будут рассчитываться по зависимости

$$\varepsilon_i = t_{\gamma} s(X_i). \quad (15)$$

Предложенный метод реализован в специальной программе на ЭВМ. Отдельные блоки этой программы решали задачи:

- 1) перевода значений термо-ЭДС термопары в значения температуры;
- 2) представление термограммы в табличном и графическом виде;
- 3) определение по углу наклона начального участка термографической кривой q_i ;
- 4) интерполяция с помощью кубических сплайнов участка термографической кривой начиная от момента зажигания (от $t = t_3$);
- 5) определения и вывода на печать в табличном или графическом виде степени превращения и скорости тепловыделения от времени;
- 6) определения и вывода на печать значений эффективных термокинетических параметров E и $(Qk)_0$, коэффициентов n , l , m и погрешности их определения, температур зажигания, начальной, максимальной и t_3 (периода индукции).

Программа апробирована при обработке термограмм горения смесей $3\text{Ni} + \text{Al}$ с инертным наполнителем (ИН). В дальнейшем при математическом моделировании процесса электротеплового взрыва в системах $3\text{Ni} + \text{Al} + \text{ИН}$ на основе уравнений (1) — (4) использовались следующие параметры, определяющие кинетический закон горения: начальные условия: $T(0) = T_n$, $\eta(0) = \eta_n$; $E \pm \Delta E = 130 \pm 19$ кДж/моль, $(Qk)_0 \pm \Delta(Qk)_0 = (53 \pm 7) \cdot 10^{17}$ Вт/м³, $l \pm \Delta l = 6 \pm 0,7$, $n \pm \Delta n = 1,00 \pm 0,17$, $m \pm \Delta m = 1,00 \pm 0,14$.

Численно эта модель исследована относительно закономерностей поведения термографических кривых, степени превращения и функции тепловыделения от времени при различном процентном содержании ИН в смеси.

Рис. 2 отражает результаты расчета термографических кривых. С увеличением $\Phi_{\text{И}}$ уменьшается время зажигания и снижается максимальная температура горения. Эти два факта соответствуют результатам экспериментальных наблюдений. Расчетные зависимости для степени превращения показаны на рис. 3. Из рис. 4 видно, что присутствие инерта приводит к существенному снижению Φ .

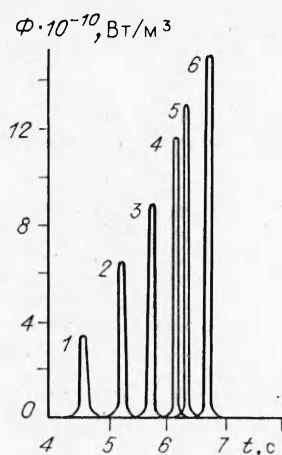


Рис. 4. Влияние концентрации ИН на функцию тепловыделения при ЭТВ в системе $3\text{Ni} + \text{Al} + \text{ИН}$ (обозначения аналогичны рис. 2).

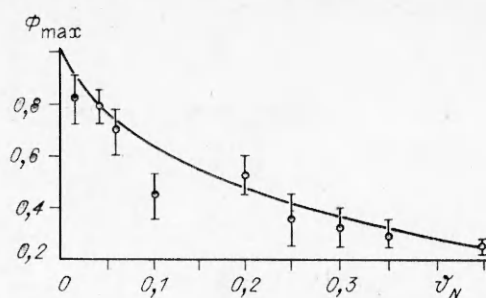


Рис. 5. Зависимость максимальных значений функции тепловыделения $\Phi_{\text{max}}(\bar{v}_N)$ в смеси с $3\text{Ni} + \text{Al}$ (линия — расчет, точки — эксперимент).

На рис. 5 результаты расчетов максимальных значений функции тепловыделения Φ_{max} сопоставлены с экспериментальными данными по горению смеси $3\text{Ni} + \text{Al} + \text{ИН}$. В пределах экспериментальной погрешности результаты расчета и эксперимента удовлетворительно согласуются между собой.

Итак, применение принципа Лежандра к задаче анализа термографической кривой позволило создать эффективный метод определения термокинетических параметров по одной термограмме. Предложенный метод может быть использован, в частности, при математическом моделировании процессов горения конденсированных порошковых систем с инертным наполнителем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Князик В. А., Мержанов А. Г., Штейнберг А. С. О механизме горения системы титан — углерод // Докл. АН СССР.— 1988.— 301, № 4.— С. 899—902.
2. Гаспарян А. Г., Штейнберг А. С. Макрокинетика взаимодействия и тепловой взрыв в смесях порошков Ni и Al // ФГВ.— 1988.— 24, № 3.— С. 67—74.
3. Гонтговская В. Т. Сложные реакции в условиях программированного нагрева // Тепло- и массообмен в химически реагирующих системах: Материалы Международ. школы-семинара (Минск, окт., 1988).— Минск: ИТМО АН БССР, 1988.— Ч. I.— С. 3—13.
4. Рего К. Г. Метрологическая обработка результатов технических измерений: Справ. пособие.— Киев: Техника, 1987.— 128 с.
5. Математическая энциклопедия/Гл. ред. И. М. Виноградов.— М.: Сов. энцикл., 1982.— Т. 3.— 1184 стб.
6. Сигорский В. П. Математический аппарат инженера.— Киев: Техника, 1977.— 766 с.
7. Завьялов Ю. С., Леус В. А., Скороспелов В. А. Слайны в инженерной геометрии.— М.: Машиностроение, 1985.— 224 с.

г. Томск

Поступила в редакцию 31/I 1991,
после доработки — 24/IX 1991