

ЗАЖИГАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЯЧЕЙ ПЛАСТИНОЙ С УЧЕТОМ ТЕРМОНАПРЯЖЕНИЙ

В рамках связанной теории термоупругости рассмотрена задача об инициировании химической реакции горячей пластиной. Скорость реакции зависит от работы сил деформации. Это на макроуровне отражает особенность твердофазного превращения. Показано, что термонапряжения существенно сказываются на времени зажигания.

Иницирование химического превращения в твердом теле внешним воздействием неизбежно сопровождается появлением поля напряжений. Причины этого — неравномерность нагрева вещества, неоднородность его структуры, различие удельных объемов исходных реагентов и продуктов или несоответствие их структур и т. д. Упругие напряжения, возникающие в твердой фазе, могут влиять и на сам ход химического превращения [1], что проявляется различным образом. Так, если внешний источник тепловой, то часть тепла тратится на деформирование, что приводит к затягиванию темпа нагрева, а следовательно, к уменьшению скорости реагирования вещества. Если внешний источник — механический импульс, то релаксация поля напряжений, кроме разрушения вещества и генерирования дефектов структуры, сопровождается выделением тепла [1]. Оба эти эффекта являются следствием связности полей деформации и температуры [2], а механизм инициирования химической реакции здесь носит чисто тепловой характер.

Литературные данные, например [1, 3—7], показывают, что химическое превращение в объеме конденсированной фазы может протекать иначе: напряжения иногда играют определяющую роль в кинетике твердофазной реакции [3].

Простейшее влияние напряжения σ на саму химическую реакцию может проявиться через изменение формально-кинетических параметров: предэкспонента, суммарного теплового эффекта и энергии активации:

$$E = E_0 + \Delta E(\sigma), \quad z = z(\sigma), \quad Q = Q(\sigma). \quad (1)$$

(1) — следствие более «тонких» процессов.

Известно, что начальная стадия химического превращения в твердом теле — зародышеобразование (или превращение некоторого малого объема реагента в частицу продукта) — ускоряется под действием напряжений [4, 5]. Граница исходного вещества и продукта, где сконцентрированы инициируемые реакцией напряжения, обладает повышенной реакционной способностью. Внешний нагрев и тепловой эффект реакции еще более усложняют картину. Таким образом, в системе устанавливается сложная связь между температурой T , напряжениями σ и скоростью химической реакции уже на начальной стадии.

Влияние напряжений и деформаций на макроуровне обусловлено зависимостью скорости реакции k в твердом теле от давления (напряжения), что отражает формула

$$\ln \frac{k}{k_0} = \frac{\Delta E(\sigma)}{RT} = \Psi \frac{P\sigma}{RT}. \quad (2)$$

Оценки показывают, что плотность потенциальной энергии деформации $P\sigma$ может быть сравнима с энергией активации химической реакции [3]. В пользу (1) говорят и экспериментальные данные. Например, под воздействием механических напряжений увеличивается скорость озонного окисления полимеров, а для константы скорости озонирования k справедливо [6]

$$\ln(k/k_0) \sim \sigma/RT;$$

напряжения способствуют разгону начальной стадии реакций типа СВС

[7], где увеличение поверхности реагирования может проявиться в виде (1), и т. д.

Практически очевидно, что механический и тепловой импульсы могут способствовать иницированию различных реакций. При механическом воздействии химическое тепловыделение в первой реакции приведет к разгону второй, так что в дальнейшем развитии процесса суммарное тепловыделение опять может быть аппроксимировано по Аррениусу с параметрами (1). Многочисленные примеры влияния σ на кинетику химического превращения при пластических деформациях, а также связанных с разрушением вещества при достижении предела прочности приведены в [3–5].

Рассмотрим задачу в следующей постановке. Предположим, что возникающие на стадии зажигания термические напряжения не превышают предела упругости материала, а теплофизические и упругие характеристики исходного вещества и продукта одинаковы (или близки) и не зависят от температуры. Очевидно, что для многих веществ, особенно полимеров, упругие характеристики зависят от T . Но по сравнению с описанными выше термоупругими эффектами, зависимостью λ , μ от T в первом приближении можно пренебречь, как эффектом более высокого порядка малости. В пользу этого предположения говорит и различная зависимость упругих характеристик и коэффициента линейного теплового расширения от температуры: λ , μ уменьшаются с ростом T , а теплопроводность α_T растет. Принятые условия позволяют пренебречь прямым воздействием собственно химических реакций на напряжения.

Напряжения, порождаемые изменением температуры тела, связаны с T обобщенным законом Гука [12]. В случае одноосной деформации

$$\sigma_x = (\lambda + 2\mu) \varepsilon_{xx} - (3\lambda + 2\mu) \alpha_T (T - T_n), \quad (3)$$

$$\sigma_y = \sigma_z = \lambda \varepsilon_{xx} - (3\lambda + 2\mu) \alpha_T (T - T_n), \quad (4)$$

где $\varepsilon_{xx} = \partial u_x / \partial x$ — деформации; u_x — перемещения; T_n — начальная температура. Уравнение движения в перемещениях u_x имеет вид

$$(\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} - (3\lambda + 2\mu) \alpha_T \frac{\partial T}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2}, \quad (5)$$

t — время; ρ — плотность вещества.

Поле температур найдем из уравнения теплопроводности с учетом связности его с полем деформаций

$$c_e \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + W Q \rho - (3\lambda + 2\mu) \alpha_T T_n \frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial t}. \quad (6)$$

Здесь c_e — теплоемкость при постоянной деформации, а скорость химической реакции

$$W = z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \eta)^n. \quad (7)$$

Полагая, что дополнительная активация реагирующего вещества возможна вследствие работы сил деформации, запишем

$$\Delta E = \varphi \frac{\sigma (\partial u / \partial x)}{\rho / \mu_m}, \quad (8)$$

где μ_m — молярная масса; φ — коэффициент пропорциональности; $\sigma = (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) / 3$. В такой постановке растягивающие напряжения ($\sigma < 0$), как следует из (4), (8), будут ускорять реакцию, а сжимающие ($\sigma > 0$) тормозить. Возможность различного влияния напряжений на энергию активации отмечена в [3, 6].

Диффузией в твердом веществе пренебрегаем, что вполне правомерно в области упругих деформаций. Тогда для степени химического пре-

вращения имеем уравнение, аналогичное [8]:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = W(T, \sigma, \eta). \quad (9)$$

На свободной поверхности вещества справедливо

$$x = 0: T = T_s, \quad (\lambda + 2\mu) \frac{\partial u_x}{\partial x} = (3\lambda + 2\mu) \alpha_T (T - T_H). \quad (10)$$

В начальный момент времени $t = 0$

$$T = T_H, \quad u_x - \partial u_x / \partial t = 0, \quad \eta = 0. \quad (11)$$

Требуется определить время зажигания вещества t_i (время, когда тепло-выделение в химической реакции становится сравнимо с внешним нагревом или превышает его [8, 9]) и зависимость t_i от различных параметров.

Если характерная скорость распространения тепла $\sqrt{\kappa/t_*}$ ($\kappa = \lambda_T/c_E \rho$, $t_* = \frac{c_E RT_s^2}{E_0 Q k_0} \exp\left(\frac{E_0}{RT_s}\right)$) много меньше скорости звука в твердом теле $\sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho}$ (скорости распространения поперечных упругих волн), то задачу термоупругости в реагирующем веществе можно разделить на две более простые задачи: теплопроводности и определения поля напряжений по известному температурному полю. В этом случае перейдем к переменным Θ , ξ , τ , характерным для теории зажигания и горения [8, 9]:

$$\Theta = \frac{T - T_s}{T_s - T_H}, \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad \xi = \frac{x}{\sqrt{\kappa t_*}}, \quad v = \frac{u}{u_*}, \quad S = \frac{\sigma}{\sigma_*},$$

$$u_* = \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + 2\mu} \alpha_T (T_s - T_H) \sqrt{\kappa t_*}, \quad \sigma_* = (T_s - T_H) \alpha_T (3\lambda + 2\mu).$$

Система уравнений, описывающая задачу, примет вид

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} + W(\Theta, S, \eta) \frac{1}{\Theta_H} - \delta \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2 \partial \tau}, \quad (12)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \gamma W(\Theta, S, \eta), \quad (13)$$

$$\frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} - \frac{\partial v}{\partial \xi} = v_T \frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2}, \quad (14)$$

$$W(\Theta, S, \eta) = (1 - \eta)^n \exp\left(\frac{\Theta \Theta_H}{1 + \beta \Theta_H \Theta}\right) \exp\left(-\frac{k_\Theta S (\partial v / \partial \xi)}{1 + \beta \cdot \Theta \Theta_H}\right), \quad (15)$$

$$S_\xi = \frac{\partial v}{\partial \xi} - (1 + \Theta), \quad (16)$$

$$S_\eta = S_\xi = k_u \frac{\partial v}{\partial \xi} - (1 + \Theta), \quad (17)$$

$$\tau = 0: \Theta = -1, \quad \eta = 0, \quad v = \partial v / \partial \tau = 0, \quad (18)$$

$$\xi = 0: \Theta = 0, \quad \partial v / \partial \xi = 1, \quad (19)$$

$$\xi \rightarrow \infty: \Theta = -1, \quad v = 0, \quad (20)$$

где $\delta = \frac{(3\lambda + 2\mu)^2}{\lambda + 2\mu} \alpha_T^2 \frac{T_H}{c_E \rho}$ — коэффициент связности, который для металлов, как правило, имеет порядок $\sim 10^{-2}$, а для полимеров хотя и меньше 1, но может оказаться существенным для процесса (например, для поливинилбутираля $\delta \approx 0,43$ [2]); $\gamma = c_E RT_s^2 / E_0 Q$, $\beta = RT_s / E_0$, $\Theta_H = (T_s - T_H) / (RT_s^2 / E_0)$ — обычные параметры теории зажигания; $v_T = (\sqrt{\kappa/t_*} / \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho})^2$ — квадрат отношения характерной скорости

распространения тепла к скорости звука в твердом теле; $v_\tau \ll 1$; $k_u = \lambda/(\lambda + 2\mu)$, $k_\theta = \beta\Theta_n \delta k_\mu$; $k_\mu = \varphi \frac{T_s - T_n}{RT_n} c_e \mu_m$, $\varphi = \text{const}$. Назовем k_θ — коэффициентом связности напряжений и скорости химической реакции.

Решение задачи (12) — (20) затруднено большим количеством параметров и в общем виде возможно только численно. Но заведомо малые параметры β , γ , Θ_n^{-1} , v_τ , присутствующие в задаче, позволяют сделать простые приближенные оценки.

Пренебрегая силами инерции $v_\tau(\partial^2 v/\partial \tau^2)$ в (14), что вполне разумно при не очень интенсивных тепловых воздействиях и правомерно в силу сделанных выше предположений, запишем первый интеграл

$$\frac{\partial v}{\partial \xi} = \Theta + 1. \quad (21)$$

Используя связь (21), найдем

$$S_\xi = 0, \quad S_\eta = S_\zeta = -(1 - k_u)(\Theta + 1). \quad (22)$$

Так как $k_u < 1$, то в силу обезразмеривания Θ напряжения S_η , S_ζ при $v_\tau = 0$ всегда растягивающие. Равенства (21), (22) позволяют привести уравнения (12), (13) к виду

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau'} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} + W(\Theta, \eta) \frac{1}{\Theta_n}, \quad (23)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \gamma(\delta + 1)W(\Theta, \eta), \quad (24)$$

$$\tau' = \tau/(1 + \delta).$$

$$W(\Theta, \eta) = (1 - \eta)^\alpha \exp\left(\frac{\Theta\Theta_n + \nu k_\theta(\Theta + 1)^2}{1 + \beta\Theta\Theta_n}\right), \quad (25)$$

$$\nu = \frac{2}{3}(1 - k_u).$$

Решение задачи о зажигании (24), (23) с условиями $\xi = 0$: $\Theta = 0$, $\tau = 0$; $\Theta = -1$ для реакции нулевого порядка с использованием квазистационарного критерия [10] не вызывает затруднений. Время срыва квазистационарного равновесия найдем по формуле

$$\tau'_i = \frac{\tau_i}{1 + \delta} = \frac{\Theta_n^2}{2\pi} \exp(-\nu k_\theta)$$

или
$$\frac{\tau_i}{\tau_i^0} = (1 + \delta) \exp(-\nu k_\theta), \quad (26)$$

где τ_i^0 — время зажигания без учета термонапряжений. Из (26) следует, что при $k_\theta = 0$ время зажигания возрастает в $(1 + \delta)$ раз при любом значении температурного напора Θ_n . Это хорошо согласуется с численным счетом задачи для случая $v_\tau \frac{\partial^2 v}{\partial \tau^2} = 0$ и реакции нулевого порядка,

где τ_i/τ_i^0 слабо увеличивается с ростом Θ_n . Например, для $\delta = 0,31$, $k_\theta = 0$ при численном решении получено $\Theta_n = 7,5$, 10 и 15 , соответственно $\tau_i/\tau_i^0 = 1,345$, $1,355$, $1,372$. Учет зависимости скорости химической реакции от работы сил деформации в рассматриваемой задаче приводит к уменьшению τ_i/τ_i^0 . На рис. 1 представлена зависимость времени зажигания, полученного численно, от параметра k_u при различных значениях Θ_n , k_u , γ , δ . Видим, что при одном наборе параметров напряжения способствуют зажиганию конденсированного вещества, при другом — напряжения, порожденные температурным полем, затягивают период индукции ($\tau_i/\tau_i^0 > 1$).

Заметим, что координата максимальной температуры в веществе ξ_{\max} по истечении τ_i , когда тепловыделение в химической реакции превышает внешний нагрев, с увеличением k_u смещается к границе $\xi = 0$. Так, для

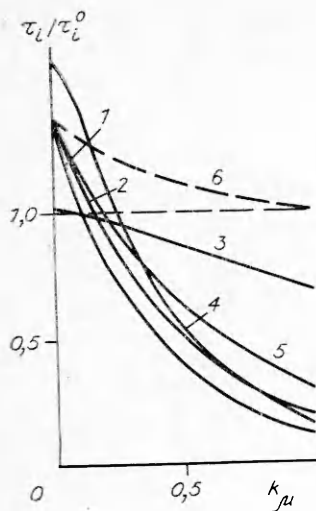


Рис. 1. Зависимость времени зажигания от параметра k_μ при $\Theta_n = 15$ (1—4, 6) и 10 (5), $\gamma = 0$ (1—3, 5, 6) и 0,03 (4), $k_u = 0,071$ (1, 3—6) и 0,25 (2), $\delta = 0,31$ (1, 2, 4—6) и 0,05 (3).

1—5 — численный счет; 6 — расчет по формуле (26) для одного набора параметров.

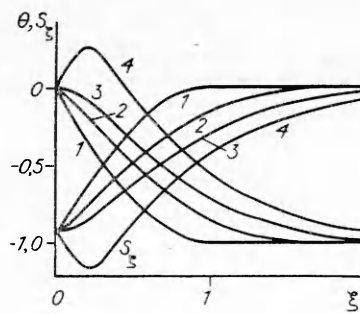


Рис. 2. Пространственно-временное распределение температуры и напряжений S_ξ ; $\Theta_n = 7,5$, $\gamma = 0$, $\beta = 0,03$, $\delta = 0,31$, $k_u = 0,071$, $z = z(\sigma)$, $k_\Theta = 0$, $\tau = 5,5$ (1), 10,7 (2), 17,2 (3) и 24,0 (4).

$\Theta_n = 15$, $\gamma = 0$, $k_u = 0,071$, $\delta = 0,31$ к моменту зажигания τ_a , когда $\Theta_{\max} > \beta\Theta_n$, $k_\mu = 0$ соответствует $\xi_{\max} \approx 1,4$, $k_\mu = 0,25$ — $\xi_{\max} = 0,9$. То же самое можно сказать и о влиянии на зажигание k_u . Выгорание вещества усиливает описанные эффекты.

Если положить, что $z = z_0(1 + \sigma/\sigma_*)$, т. е. влияние напряжений на кинетику на макроуровне проявляется через увеличение предэкспонента, то, очевидно, получим уменьшение времени зажигания в $(1 + \nu)$ раз. Например, для $k_\Theta = \delta = \gamma = 0$, $k_u = 0,071$: $\Theta_n = 7,5$, 10, 15 и 20, а $\tau_i/\tau_i^0 = 0,68$, 0,67, 0,65 и 0,63.

В отсутствие сил инерции напряжения, возникающие в веществе, полностью следуют за изменением температуры. Типичные пространственные распределения Θ и S_ξ ($S_\xi = 0$) приведены на рис. 2. Последняя кривая соответствует моменту времени τ_a , кривая 3 — времени установления квазистационарного равновесия τ_i . Полагая $\alpha_\tau = 8,5 \cdot 10^{-5}$ К $^{-1}$, $T_n = 300$, $T_s = 500$ К, $\lambda = 1,3 \cdot 10^{10}$ Н/м 2 , $\mu = 8,4 \cdot 10^{10}$ Н/м 2 , из рисунка получим, что максимальные напряжения в веществе к моменту τ_a достигнут $|\sigma_{\max}| = 6,39 \cdot 10^9$ Н/м 2 .

Оценим изменение энергии активации вблизи поверхности, учитывая, что ΔE можно представить в виде

$$\Delta E = \delta k_\mu \left(\frac{\partial v}{\partial \xi} S \right) (T_s - T_n) R,$$

а потенциальная энергия деформации, равная $(\partial v / \partial \xi) S$, может быть определена через температуру: $\nu(\Theta + 1)^2$. Тогда для тех же параметров и $c_s = 8,33 \cdot 10^2$ Дж/(кг · К), $\rho = 2 \cdot 10^3$ кг/м 3 ($\delta \approx 0,31$, $k_u = 0,071$) найдем $\Delta E = 319 (\Theta + 1)^2 k_\mu$, что для реальных значений E_0 при изменении k_μ в пределах от 0 до 1 дает $\approx 1\%$. Тем не менее, это существенно сказывается на характеристиках зажигания (см. рис. 1).

Приближенная формула (26) отражает качественное влияние коэффициента связности k_Θ на τ_i . Для получения более точных оценок требуется привлечение более строгих математических методов. В динамических условиях, когда инерционными членами в уравнении движения пренебречь нельзя, постановка задачи в виде (12) — (20) может быть не правомерной. В этом случае необходим учет конечного времени релаксации теплового потока [11], сравнимого с характерным временем переноса энергии в упругой волне.

Таким образом, предложена модель зажигания конденсированного вещества с учетом зависимости скорости химической реакции от напряжений. Показано, что термонапряжения могут существенно влиять на характеристики процесса зажигания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1990.— № 10.— С. 2228—2245.
2. Грибанов В. Ф., Паничкин Н. Г. Связанные и динамические задачи термоупругости.— М.: Машиностроение, 1984.— 182 с.
3. Чупахин А. П., Сидельников А. А., Болдырев В. В. Влияние возникающих при твердофазных химических превращениях механических напряжений на кинетику. Общий подход // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. науки.— 1985.— Вып. 6.— С. 31—38.
4. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел.— М.: Мир, 1983.— 360 с.
5. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов.— Новосибирск, 1986.— 305 с.
6. Крисюк Б. Э., Полианчик Е. В. Расчет чувствительности скорости реакции отрыва атома водорода к деформации молекул с различной прочностью С—Н-связей // Хим. физика.— 1990.— 9. № 1.— С. 127—134.
7. Гольдберг Е. Л., Жанаев И. Д. Зависимость времени индукции взрывного механохимического синтеза TiC от интенсивности механического воздействия // ФГВ.— 1990.— 26. № 5.— С. 138—139.
8. Вилоннов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ.— Новосибирск: Наука, 1984.— 490 с.
9. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б. и др. Математическая теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1980.
10. Зельдович Я. Б. К теории зажигания // Докл. АН СССР.— 1963.— 150, № 2.— С. 283.
11. Подстригач Я. С., Коляно Ю. М. Обобщение термомеханики.— Киев: Наук. думка, 1976.— 310 с.

г. Томск

Поступила в редакцию 21/III 1991,
после доработки — 10/VI 1991

УДК 614.841.12

С. Г. Цариченко, А. В. Трунев, Ю. Н. Шебеко,
А. А. Абросимов, М. И. Шахов

ВЛИЯНИЕ МНОГОТОЧЕЧНОГО ЗАЖИГАНИЯ ВОДОРОДОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ НА РАЗВИТИЕ ВЗРЫВА В ЗАМКНУТОМ СОСУДЕ

Экспериментально изучено влияние нескольких одновременно действующих источников зажигания на динамику сгорания бедных водородовоздушных смесей с концентрацией H_2 8, 10 и 15 % (по объему) в замкнутом сосуде объемом 20 м³. Найдено, что при переходе от одного к двум источникам сгорание заметно интенсифицируется, однако при дальнейшем увеличении их числа до 5 характерное время протекания процесса изменяется слабо. При расположении источников один над другим с шагом 20 см общая картина изменения давления во времени близка к случаю одного источника.

В последнее время внимание многих исследователей привлекает изучение механизмов развития взрывов на промышленных предприятиях. В качестве одного из возможных путей интенсификации сгорания газопаровоздушных смесей, приводящей к ускорению пламени и возникновению ударных волн (УВ), рассматривают многоточечное зажигание в результате нагрева взвешенных в газовой фазе частиц конденсированной фазы (например, песчинок) тепловым излучением очага пожара [1—3]. В этом случае [1] видимая скорость пламени увеличивается приблизительно в L/l раз, где L — размер взрывоопасного облака, l — расстояние между частицами ж-фазы. В то же время в литературе практически не описаны исследования, посвященные развитию взрывов газоздуш-