

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шевцов В. И., Фурсов В. П. Исследование механизма окисления магния // ФГВ.— 1983.— 19, № 4.— С. 99.
2. Папиров И. И. Окисление и защита бериллия.— М.: Metallургия, 1968.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1967.
4. Похил П. Ф., Беляев А. Ф. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах.— М.: Наука, 1972.
5. Cassel H. M., Liebman J. // Combust. Flame.— 1959.— 3, N 4.— P. 467.
6. Cassel H. M., Liebman J. // Combust. Flame.— 1963.— 7, N 1.— P. 79.
7. Блошенко В. Н., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. К вопросу об определении кинетических параметров высокотемпературного окисления магния // ФГВ.— 1976.— 12, № 5.— С. 682.

*п. Чернооголовка*

*Поступила в редакцию 20/VI 1990,  
после доработки — 24/X 1990*

УДК 536.46

*И. Г. Дик, Е. А. Саженова, А. М. Селиховкин*

### РОЛЬ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ПЕРЕХОД В ГОРЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ЗАЖИГАНИИ РАДИАЦИОННЫМ ПОТОКОМ

Дана модель зажигания и перехода в горение конденсированного вещества импульсом лучистого потока. Учитываются химические реакции по обе стороны раздела фаз. Показано, что учет теплофизических и химических свойств фаз существенным образом сказывается на пределах устойчивого зажигания. Выявлена динамика основных характеристик процесса при импульсном нагреве газифицирующегося конденсированного вещества.

Зажигание большинства конденсированных веществ обычно связывают с тепловым разгоном химических реакций в поверхностном слое твердой фазы [1], хотя момент зажигания чаще всего фиксируют по появлению вспышки в газе [2]. Сама вспышка, как известно, еще не означает гарантированного перехода к стационарному горению после изоляции в этот момент источника нагрева (см., например, [3—5]). В [3, 4] экспериментально изучались закономерности устойчивого зажигания П-образным импульсом лучистого потока (т. е. зажигания, после которого возможно самоподдерживающееся горение) нитроглицеринового пороха, пироксилина, октогена. Показано, что в некотором диапазоне интенсивности потока  $q_\infty < q < q_0$  ( $q_\infty$  и  $q_0$  индивидуальны для каждого вещества) его отсечка после вспышки не всегда ведет к установлению горения. Если время экспозиции потока  $t_0 > t_{0*}(q)$ , то после прекращения внешнего подогрева наблюдается потухание. В плоскости переменных  $t_0, q$  имеет место полуостров устойчивого зажигания, причем  $t_{0*}(q_\infty) = \infty$ , так что при  $q < q_\infty$  после вспышки всегда обеспечен переход к стационарному горению. При  $q > q_0$  волну горения импульсной подачей лучистого потока возбудить нельзя.

Таким образом, описание зажигания как процесса переходного от стадии возбуждения химических реакций к послойному горению должно содержать и реалистическую модель стационарной волны горения [5]. Для многих веществ, включая и указанные выше, процессы, идущие в газовой фазе, имеют большое значение для характеристик стационарного горения и давно включаются в теоретические исследования [6—8]. Обширный экспериментальный материал по характеристикам горения нитроглицериновых порохов изложен в [9], где указывается, что эффективные энергии активации реакций зажигания и горения сильно разнятся и это может быть связано с переходом ведущей роли химических реакций в ходе зажигания из одной фазы в другую.

Данное в [10, 11] описание устойчивого зажигания в рамках модели, учитывающей химическое тепловыделение лишь в твердой фазе, должно быть дополнено включением в рассмотрение газофазных процессов. Полуостров устойчивого зажигания воспроизведен также в работе [12], где описание ведется в рамках феноменологической теории, которая косвенно учитывает газовую фазу.

Считаем, что в твердой фазе идет реакция первого порядка с выделением тепла



Если конденсированное вещество нагревается внешним тепловым потоком, то поле температур описывается уравнением

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} + c_1 \rho_1 u_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \lambda_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} + Q_1 \rho_1 z_1 (1 - \eta) e^{-\frac{E_1}{RT_1}} + q(t) \alpha e^{-\alpha x}. \quad (1)$$

Здесь  $m = \rho_1 u_1$  — массовая скорость движения плоской поверхности раздела фаз, которая подлежит определению;  $Q_1$  — тепловой эффект реакции;  $\alpha$  — коэффициент ослабления радиационного потока.

Кинетика превращения в к-фазе по предположению находится из выражения

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + u_1 \frac{\partial \eta}{\partial x} = (1 - \eta) z_1 e^{-\frac{E_1}{RT_1}}. \quad (2)$$

Для простой реакции первого порядка в газовой фазе

$$c_2 \rho_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} + c_2 \rho_2 u_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + Q_2 \rho_2 a z_2 e^{-\frac{E_2}{RT_2}}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} + u_2 \frac{\partial a}{\partial x} = D \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - a z_2 e^{-\frac{E_2}{RT_2}}, \quad (4)$$

где  $a$  — концентрация реагента в газовой фазе;  $D$  — коэффициент диффузии.

Уравнения (1)–(4) записаны для системы координат, движущейся вместе с поверхностью раздела фаз. Полупространство  $x < 0$  соответствует конденсированному веществу,  $x > 0$  — газу. На поверхности  $x = 0$  тепловые и концентрационные поля стыкуются, обеспечивая сохранение потоков:

$$u_2 \rho_2 a(0, t) - D \rho_2 \frac{\partial a(0, t)}{\partial x_1} = u_1 \rho_1 \eta(0, t), \quad (5)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1(0, t)}{\partial x} + (u_1 \rho_1 c_1 - u_2 \rho_2 c_2) T(0, t) = \lambda_2 \frac{\partial T_2(0, t)}{\partial x} - L \rho_1 u_1, \quad (6)$$

$$T_1(0, t) = T_2(0, t) = T_s(t). \quad (7)$$

В граничных условиях учтена теплота фазового перехода  $L$  и скачок теплоемкости при переходе вещества через поверхность. На бесконечном удалении от поверхности раздела фаз для температуры и концентрации принимаются начальные значения:

$$T_1(x, 0) = T_1(-\infty, 0) = T_n, \quad \eta(x, 0) = \eta(-\infty, t) = 0, \quad (8)$$

$$T_2(x, 0) = T_2(\infty, 0) = T_n, \quad a(x, 0) = a(\infty, t) = 0. \quad (9)$$

Без учета теплового расширения в газе и вызываемого этим течения, что, как правило, имеет поправочное значение для горения [13] и в первом приближении может быть игнорировано, считаем  $\rho_2 = \text{const}$  и  $\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 = m(t)$ . Нахождение  $m(t)$  связано с определением поверхности конденсированного вещества. Здесь возможны многочисленные варианты, конкретизирующие различные ситуации, не сводимые к универ-

сальной системе [14]. Ниже считается, что на поверхности исходное вещество разложилось до глубины  $\eta_{s*}$ . Таким образом, скорость движения поверхности

$$u_1 \rho_1 = - \rho_1 \left( \frac{\partial \eta}{\partial t} / \frac{\partial \eta}{\partial x} \right)_{\eta=\eta_{s*}}. \quad (10)$$

В случае стационарного распространения волны горения модель можно отнести к элементарной модели горения 1-го рода по классификации [15]. Успех перехода реагирующей системы от стадии зажигания к горению во многом зависит от формы инициирующего импульса внешнего потока  $q(t)$ . Особенно это касается закона спада импульса. Реализованная ниже форма П-образного импульса

$$q(t) = \begin{cases} q, & 0 \leq t \leq t_0, \\ 0, & t > t_0, \end{cases}$$

наиболее неблагоприятна для устойчивого зажигания, поскольку резкая отсечка потока накладывает жесткие условия на скорость перестройки тепловых полей в к-фазе, инерционность которой может служить причиной срыва горения [7, 12]. Если в постановке, описанной выше, положить  $c_1 = c_2$ ,  $\lambda_2 = 0$  и  $L = 0$ , то предложенная модель приводится к описанной в [10], где рассматривались процессы лишь в твердой фазе.

Полный параметрический анализ задачи невозможен. Расчеты проводились для модельного состава с теплофизическими параметрами для к-фазы из [1]:  $\alpha = 40$  1/см,  $\rho_1 = 1,6$  г/см<sup>3</sup>,  $\lambda_1 = 0,56 \cdot 10^{-3}$  кал/(см<sup>2</sup>·с·К),  $c_1 = 0,35$  кал/(г·с), для газовой фазы  $\lambda_2 = 0,14 \cdot 10^{-3}$  кал/(см<sup>2</sup>·с·К),  $c_2 = 0,33$  кал/(г·с),  $\rho_2 = 1,36 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>, значения  $\lambda_2$  и  $c_2$  вычислены по интерполяционной формуле [9] при  $T = 600$  К. Для к-фазы  $E_1 = 20\,000$  кал/моль,  $Q_1 = 87,5$  кал/г,  $z_1 = 8,0 \cdot 10^9$  1/с. Такой выбор согласован с экспериментальными данными [9]. Кроме того, из возможных вариантов значений теплофизических и кинетических параметров в твердой фазе предпочтение отдано такому, чтобы выполнялось условие стационарности самостоятельного горения к-фазы [16]:  $\frac{9,4c_1RT_{s0}}{Q_1E_1} - \frac{2,5RT_{s0}}{E_1} >$

$> 1$ ,  $T_{s0} = T_n + Q_1/c_1$ ,  $\eta_{s*} = 0,99$ , причем пробными расчетами, выяснилось, что вариация  $\eta_{s*}$  от 0,95 до 1 не влияет на конечные результаты.

Индукционный период зажигания в описываемой модели не отличается от традиционной, даваемой твердофазной теорией [1], поскольку до достижения определенного уровня выгорания исходного вещества поверхность неподвижна и не дает газообразного реагента. Некоторый промежуток времени  $t_p$  разогрев поверхности протекает, как у инертного вещества. После достижения температуры подключения химической реакции  $T_p$  наступает стадия адиабатического выгорания. Формулы для  $t_p \sim q^{-2}$  и  $T_p \sim \ln q$  можно найти в [1], на адиабатической стадии  $T - T_p = Q_1 \eta_s / c_1$ . Если  $T_b = T_p + Q_1 \eta_{s*} / c_1$ , поверхность становится источником газа,  $t_b$  — время достижения  $T_p$  есть адиабатическое время реакции при  $T = T_p$ :

$$t_b = t_p + RT_p^2 c_1 E_1^{-1} Q_1^{-1} z_1^{-1} \exp(E_1 / RT_p).$$

Массовую скорость начавшего гореть конденсированного вещества можно оценить по (10), учитывая пропорциональность  $\eta$  и  $T$ . Если химическая реакция идет в конденсированном веществе по нулевому порядку, то в пренебрежении теплообменом  $\frac{\partial T_s}{\partial t} \simeq Q_1 z_1 c_1^{-1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_s}\right)$ . Не учитывая прозрачность вещества и слабый теплопровод в газовую фазу через поверхность раздела, положим  $\frac{\partial T_1(0, t)}{\partial x} = -\frac{q}{\lambda_1}$ , тогда  $m(T_b) = \rho_1 Q_1 \lambda_1 q^{-1} c_1^{-1} z_1 \exp(-E_1 / RT_b)$ . Как показывают расчеты, через некоторое

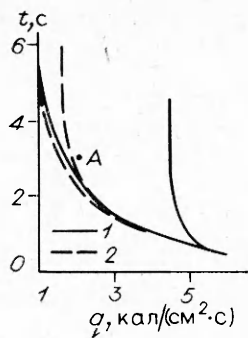


Рис. 1. Границы полуострова устойчивого зажигания.

1 —  $\lambda_2 \neq 0$ ,  $Q_2 = 0$ ; 2 —  $\lambda_2 = 0$ .

время после  $t_b$  происходит вспышка в газе на определенном расстоянии от поверхности. Характерное время вспышки, отсчитываемое от начала движения поверхности, есть время адиабатической индукции реакции в газе при  $T_b$ :

$$t_d \approx RT_b^2 c_2 E_2^{-1} Q_2^{-1} z_2^{-1} \exp(E_2/RT_b).$$

Соответственно пространственная координата вспышки  $x_d = m(T_b) t_d \rho_2^{-1}$ . Отношение  $t_d/t_b \sim t_d/t_b$  обычно мало из-за большой скорости реакции при высоком значении  $t_b$ , так что большой ошибки в определении времени возбуждения твердофазных реакций по фиксации вспышки газа не делается. Величина  $m(T_b)$  значительно превосходит стационарную скорость горения. Некоторое время после вспышки идет процесс установления стационарного режима горения. Описанная картина зажигания и установления волны горения аналогична наблюдавшейся в [2].

При импульсном нагреве прекращение внешнего теплоотода может помешать такому установлению и привести к сильной депрессии скорости горения, рассеиванию тепла из поверхностной зоны, что можно трактовать как потухание. Некоторые особенности установления будут обсуждены позже, сейчас же сосредоточимся на явлении устойчивого зажигания.

На рис. 1 продемонстрировано влияние газовой фазы на полуостров устойчивого зажигания. При этом учитываются лишь тепловые свойства газовой фазы, т. е. тепловой эффект реакции в газовой фазе  $Q_2 = 0$ . Видно, что полуостров устойчивого зажигания для чисто твердофазной модели (т. е. при  $\lambda_2 = 0$ ) гораздо меньше, чем с участием газовой фазы. Интересно, что разница температур  $T_s(t)$  в обеих ситуациях вплоть до отсечки излучения невелика. Это показано на рис. 2, где значения  $T_s$  соответствуют  $q = 2$  кал/(см<sup>2</sup>·с) при  $t_s = 3$  с (точка А на рис. 1). Видно, что вплоть до начала движения поверхности влияние газовой фазы практически отсутствует из-за относительной малости тепловой активности газа ( $c_2 \rho_2 \lambda_2 \ll c_1 \rho_1 \lambda_1$ ). В дальнейшем тепло, запасенное в газе, поддерживает температуру у поверхности и значения  $T_s(t)$  при наличии теплообмена между фазами выше, чем в случае  $\lambda_2 = 0$ . Ход кривых  $T_s(t)$  после отсечки внешнего потока при  $t_s = 3$  с ясно показывает результат: при  $\lambda_2 \neq 0$  после двух колебаний устанавливается стационарное горение, в то время как без газовой фазы отсечка потока ведет к потуханию.

Более подробно динамика различных характеристик в ходе зажигания показана на рис. 3. В расчете принято  $E_2 = 20\,000$  кал/моль,  $z_2 = 1 \cdot 10^9$  1/с,  $Q_2 = 300$  кал/г, что обеспечивает конечную температуру газа 1500 К и тепловой поток из газовой фазы при стационарном горении  $\lambda_2 \frac{\partial T_2(0, t)}{\partial x} \approx 10$  кал/(см<sup>2</sup>·с), что согласуется с измерениями [9].

Приведенный пример характерен достаточно быстрым установлением стационарных значений (при постоянном внешнем потоке  $q$ ) температуры поверхности  $T_s$ , максимальной температуры горения  $T_{\max}$ , массовой скорости  $m$ , концентрации газового реагента  $a_s$  и теплового потока из

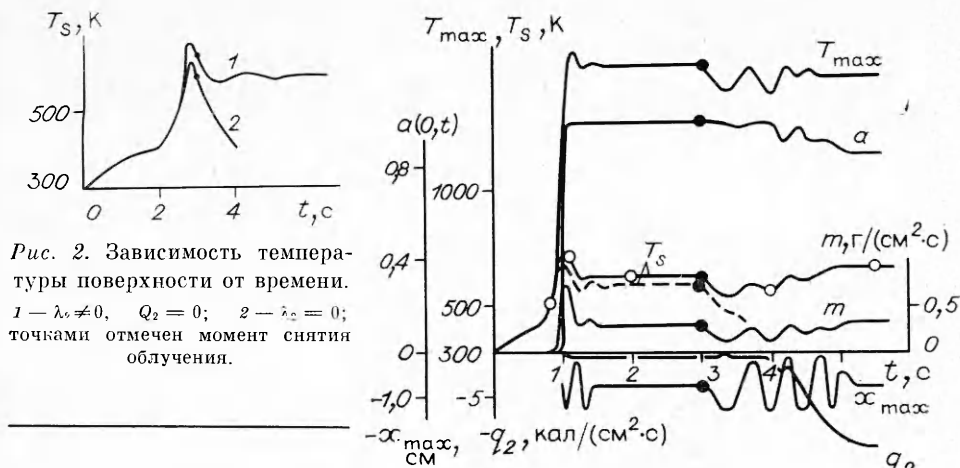


Рис. 2. Зависимость температуры поверхности от времени. 1 —  $\lambda_2 \neq 0$ ,  $Q_2 = 0$ ; 2 —  $\lambda_2 = 0$ ; точками отмечен момент снятия облучения.

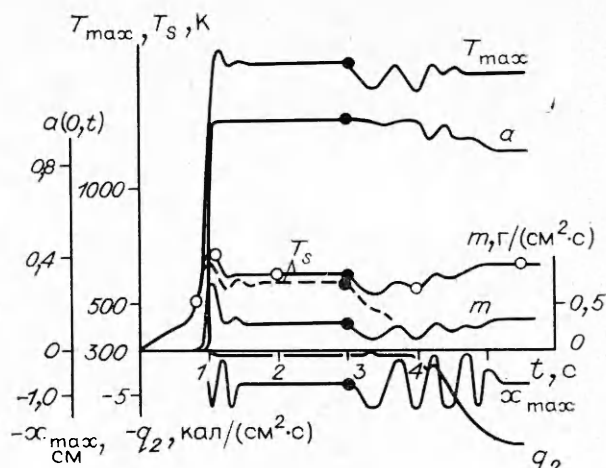


Рис. 3. Динамика основных характеристик в процессе зажигания и выхода на режим стационарного горения ( $q = 2$  кал/(см<sup>2</sup>·с),  $t_0 = 3$  с). — — —  $T_s$  при  $L = 9$  кал/г.

газовой фазы на границе раздела. Для установления этих параметров достаточно одного колебания. Отметим, что при  $q < 2,5$  кал/(см<sup>2</sup>·с) выход на режим стационарного вынужденного горения проходит через максимум без колебаний, а в случае  $q > 2,5$  кал/(см<sup>2</sup>·с) установление носит колебательный характер, что качественно согласуется с результатами экспериментальных исследований [17].

Сравнение времени перегиба на кривой  $T_s(t)$  ( $t \approx t_p \approx 0,8$  с), максимума этой температуры ( $t \approx t_b \approx 1$  с) и времени достижения максимума температуры в газе ( $t_b + t_d \approx 1,1$  с) ясно свидетельствуют о малой разнице между временем вспышки и периодом индукции в конденсированном веществе. Несколько более сложно происходит установление координаты пламени в газе. В приведенном примере пламя после вспышки совершает два колебания, то приближаясь, то удаляясь от поверхности. Обращает на себя внимание и малая величина теплового потока из газа  $\lambda_2 \frac{\partial T_s(0, t)}{\partial x}$ . Источниками прогрева к-фазы служат химические реакции с тепловым эффектом  $Q_1$  и внешним радиационным потоком. Пламя в газе при установлении расположено достаточно далеко от поверхности и слабо влияет на процессы в к-фазе. Например, разница в  $T_s$  в установившемся режиме горения под действием внешнего излучения  $Q_2 = 300$  кал/г и  $Q_2 = 0$  составляет  $\sim 40$  К.

На рис. 3 можно также видеть, как меняются различные характеристики при отсечке внешнего потока в момент  $t = 3$  с. Наличие реакции в газе приводит к тому, что через  $\approx 2$  с устанавливается самоподдерживающееся горения (в отличие от ситуации рис. 1, 2, где полагалось  $Q_2 = 0$ ). Установление происходит через несколько колебаний. Для всех указанных на рис. 3 характеристик амплитуда колебаний уменьшается со временем, кроме координаты газового пламени  $x_{max}$ , которая колеблется с практически постоянным размахом; колебания  $x_{max}$  тут же пропадают, как только достигаются значения  $m$  и  $T_s$ . Кроме химической активности на способность перехода к самостоятельному горению после отсечки облучения большое значение имеют и процессы на границе. Так, если вместо  $L = 0$  положить  $L = -9$  кал/г, сохранив все остальные параметры рис. 3, то после отсечки излучения происходит потухание.

Определенный интерес представляет пространственная картина явления. На кривой  $T_s(t)$  рис. 3 выделено несколько точек, а на рис. 4 и 5 показаны профили концентраций и температур в намеченные моменты времени. Картина достаточно ясная без комментариев. Отметим только, что при выбранных параметрах пламя в установившемся режиме без облучения находится достаточно близко от поверхности и в достаточной

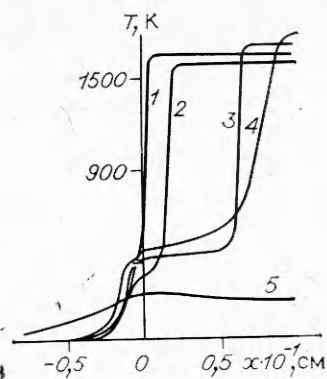


Рис. 4. Динамика профиля  $T(x)$  в процессе зажигания и выхода на режим горения.  
 $t$ , с: 1—5,5, 2—4,0, 3—2,0, 4—1,05, 5—0,8.

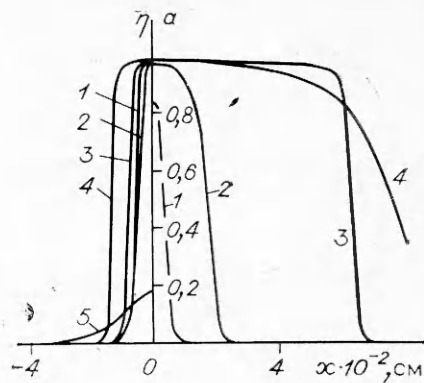


Рис. 5. Динамика профиля  $\eta(x)$  при  $x \leq 0$  и профиля  $\alpha(x)$  при  $x \geq 0$  в моменты времени  $t = 0,8$  (5), 1,05 (4), 2,0 (3), 4,0 (2) и 5,5 с (1).

мере влияет на горение. Значения массовой скорости достигаются при  $0,29 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ , что вполне соответствует экспериментальным данным [9].

Таким образом, газовая фаза играет важную роль в процессе зажигания тепловым импульсом и установления горения. Вариация теплофизических и кинетических констант конденсированной и газовой фаз значительно влияет на границы области устойчивого зажигания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вилюнов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ.— Новосибирск: Наука, 1984.
2. Абруков В. С., Мальцев В. М., Максимов П. Н. // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем.— Черноголовка, 1986.
3. Михеев В. Ф., Левашов Ю. В. Экспериментальное изучение критических условий при зажигании и горении порохов // ФГВ.— 1973.— 9, № 4.— С. 506—510.
4. Дик И. Г., Зурер А. Б., Кузнецов В. Т. Об устойчивости зажигания конденсированных веществ при воздействии импульса теплового потока // Там же.— 1979.— 15, № 3.— С. 77—82.
5. Зарко В. Е. Устойчивость зажигания конденсированных веществ // ФГВ.— 1990.— 26, № 6.— С. 3.
6. Зельдович Я. Б. // ЖЭТФ.— 1942.— № 12.
7. Новожилов Б. В. Нестационарное горение твердых ракетных топлив.— М.: Наука, 1973.
8. Вилюнов В. Н. // Докл. АН СССР.— 1961.— 136.— С. 136—139.
9. Зенин А. А. // Физические процессы при горении и взрыве.— М.: Атомиздат, 1980.
10. Баклан С. И., Вилюнов В. Н., Дик И. Г. О переходе к горению конденсированного вещества при действии импульса светового потока // ФГВ.— 1986.— 19, № 6.— С. 88—93.
11. Баклан С. И., Вилюнов В. Н., Дик И. Г. К вопросу о критерии устойчивости зажигания конденсированного вещества // Там же.— 1989.— 22, № 1.— С. 12—16.
12. Ассовский И. Г., Закиров З. Г. // Хим. физика.— 1987.— 6, № 11.— С. 1583—1590.
13. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1987.
14. Гусаченко Л. К., Зарко В. Е., Зырянов В. Я. Моделирование процессов горения твердых топлив.— Новосибирск: Наука, 1985.
15. Merzhanov A. G. // Combust. Flame.— 1969.— 13, N 2; Теория стационарного гомогенного горения конденсированных веществ/АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черноголовка, 1968.
16. Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // ФГВ.— 1971.— 7, № 1.— С. 19—28.
17. Зарко В. Е., Симоненко В. Н., Куденогий К. И. Влияние светового потока на скорость нестационарного горения в переходных процессах // Там же.— 1975.— 11, № 4.