

## КРИТЕРИИ ТЕПЛОВОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ, ОКИСЛЯЮЩИХСЯ ПО ПАРАБОЛИЧЕСКОМУ ЗАКОНУ

В. Ю. Филимонов

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 656038 Барнаул  
vufilimonov@rambler.ru

Аналитически исследована система уравнений, описывающая взаимодействие одиночной частицы или плотной совокупности частиц в однотемпературном приближении с окислителем в случае роста слоя продукта по параболическому закону. Показано, что переход с нижнего режима реагирования (режим с максимумом) к верхнему (режим монотонного роста температуры) происходит скачком при непрерывном изменении параметра воспламенения. Полученное критическое значение указанного параметра на 7 % отличается от значения, полученного при численном моделировании.

Ключевые слова: параболический закон, фазовая траектория, критические условия.

В задачах теории горения и теплового взрыва при анализе гетерогенного химического взаимодействия компонентов нередко приходится иметь дело с параболическим законом роста слоя продукта, описывающим механизм диффузионного автоторможения скорости саморазогрева. Соответствующая система уравнений в безразмерных переменных имеет вид [1, 2]

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = \frac{\exp \Theta}{z} - \delta\Theta, \quad (1)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = \frac{\exp \Theta}{z}, \quad \tau = 0, \quad \Theta = 0, \quad z = z_0,$$

где  $\Theta = \frac{E}{RT_0^2}(T - T_0)$ ,  $E$  — энергия активации,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T_0$  — температура среды, в которую отводится тепло,  $z$  — безразмерная толщина оксидной пленки,  $\delta$  — критерий теплового взрыва,  $z_0$  — безразмерная начальная толщина оксидной пленки. Значения безразмерных величин  $\delta$ ,  $\tau$  приведены в [1, 2]. Система (1) является автономной динамической системой первого порядка, не имеющей стационарных решений, и описывает класс задач теории гетерогенного воспламенения, к которому относятся воспламенение одиночной частицы металла при образовании оксидной пленки продукта [1], воспламенение плотной совокупности частиц в однотемпературном приближении [2], воспламенение частицы при образовании интерметаллидного слоя с узкой зоной гомогенности интер-

металлидного соединения на равновесной диаграмме состояния компонентов [3]. Специфика задачи определяется конкретным видом безразмерного параметра  $\delta$ , уточнять который в постановке (1) нет необходимости.

Численный анализ системы (1) впервые проведен в работе [1], где критическое значение параметра  $\delta$  определялось по срыву кривой зависимости  $\Theta(\tau)$  и переходу от режима с максимумом к режиму монотонного роста температуры. Однако физический механизм срыва температурной кривой остался невыясненным и не представляется возможным сформулировать математически критерий воспламенения.

В исследовании [2] приведено приближенно-аналитическое решение задачи (1), базирующееся на изучении зависимости  $z(\tau)$  с точки зрения нижнего предела воспламенения. Анализ основывается на критерии, определяющем слияние точек перегиба на кривой  $z(\tau)$ . Результаты, полученные этим методом, удовлетворительно согласуются с результатами численного анализа, однако этот критерий не является истинным критерием воспламенения. Последний, очевидно, должен определять качественное изменение характера зависимости  $\Theta(\tau)$  и переход от режима с максимумом температуры к режиму монотонного роста. Таким образом, вопрос о математической формулировке критических условий самовоспламенения частиц, окисляющихся по параболическому закону, и на сегодняшний день остается открытым.

Для анализа системы (1) относительно тепловой устойчивости удобнее перейти к од-

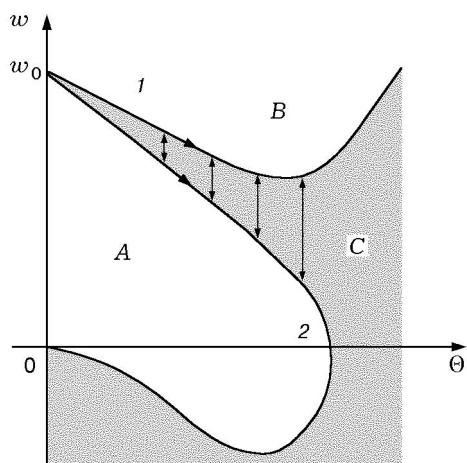


Рис. 1. Перестройка фазового портрета системы в околоскритической области, иллюстрирующая потерю системой тепловой устойчивости:

1 — верхний температурный режим, 2 — нижний температурный режим; A — область тепловой устойчивости нижнего режима, B — верхнего режима, C — область абсолютной неустойчивости

ному уравнению, выразив  $z$  из первого уравнения системы и подставив его во второе:

$$w(w + \delta\Theta) - w \left( \frac{dw}{d\Theta} + \delta \right) = (w + \delta\Theta)^3 \exp(-\Theta), \quad (2)$$

где  $w = d\Theta/d\tau$ . Уравнение (2) сводится к уравнению Абеля второго рода и не интегрируется в квадратурах.

Для того чтобы представить характер перехода с нижнего температурного режима на верхний, обратимся к анализу фазовой траектории системы. На рис. 1 схематически представлена зависимость  $w(\Theta)$  в околоскритической области.

Очевидно, что от нижнего температурного режима 2 к верхнему 1 система не может перейти непрерывным образом с уменьшением параметра  $\delta$ , так как трансформация 2 в 1 топологически невозможна (точка  $\Theta = 0$  не перейдет в точку  $\Theta = \infty$ ). Следовательно, критическая кривая 2 ограничивает область A — устойчивого нижнего режима ( $\delta < \delta_{cr}$ , где  $\delta_{cr}$  — критическое значение параметра воспламенения), область B — устойчивого верхнего режима ( $\delta > \delta_{cr}$ ), область C — континуум абсолютно неустойчивых значений температуры.

Для анализа критических условий используем метод изоклин. Очевидно, исследование

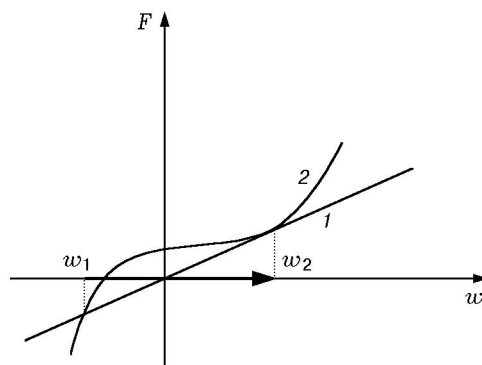


Рис. 2. Схематическое изображение функций правой (2) и левой (1) частей уравнения (3), иллюстрирующее неединственность решения этого уравнения для  $w$ :

$w_1, w_2$  — скорости изменения температуры в точке перегиба для нижнего и верхнего режимов соответственно

изоклины экстремумов  $w = 0$  не дает никакой информации, поскольку в этом случае уравнение (2) вырождается. Проанализируем изоклину перегибов  $dw/d\Theta = 0$ . Для этого (2) удобно представить в виде

$$F(w) = \delta(\Theta - 1)w = (w + \delta\Theta)^3 \exp(-\Theta) - w^2. \quad (3)$$

Легко показать, что анализ уравнения (3) на неединственность решений по  $\Theta$  дает отрицательный результат. Однако возможна неединственность решений по  $w$ , что иллюстрирует рис. 2.

Математически необходимо проанализировать условия касания графиков функций левой и правой частей уравнения (3), которые имеют вид

$$\begin{aligned} \delta(\Theta - 1)w &= (w + \delta\Theta)^3 \exp(-\Theta) - w^2, \\ \delta(\Theta - 1) &= 3(w + \delta\Theta)^2 \exp(-\Theta) - 2w. \end{aligned} \quad (4)$$

Решение системы (4) дает связь между параметрами задачи:

$$\begin{aligned} w &= \delta(1 + \sqrt{\Theta^2 - \Theta + 1}), \\ \delta &= \frac{\Theta + 1 + 2\sqrt{\Theta^2 - \Theta + 1}}{3 \exp(-\Theta)(1 + \Theta + \sqrt{\Theta^2 - \Theta + 1})}, \\ w &= \frac{\Theta + 1 + 2\sqrt{\Theta^2 - \Theta + 1}}{3(1 + \Theta + \sqrt{\Theta^2 - \Theta + 1})}. \end{aligned} \quad (5)$$

Однако система (5) остается незамкнутой, следовательно, ее необходимо дополнить уравнением фазовой траектории  $w(\Theta)$  или  $\Theta(z)$  (1). Последняя имеет вид [2]

$$\frac{d\Theta}{dz} = 1 - \delta\Theta z \exp(-\Theta). \quad (6)$$

За первое приближение можно взять, следуя [2],  $\Theta = z$  или

$$w = \frac{\exp \Theta}{\Theta} - \delta\Theta. \quad (7)$$

Подстановка (7) в (5) дает алгебраическое уравнение для определения  $\Theta$ :

$$(\Theta + 1)(3 - \Theta) = (2\Theta - 3)\sqrt{\Theta^2 - \Theta + 1}. \quad (8)$$

Решением (8) являются критическое значение температуры в первом приближении  $\Theta^{(1)} = 2.18$ , критическое значение параметра  $\delta^{(1)} = 0.8$  и значение скорости изменения температуры  $w^{(1)} = 2.3$ . Численным методом найдено, что  $\delta_{cr} = 0.73$  [2]. Таким образом, погрешность в нахождении  $\delta_{cr}$  составляет 10 %.

Для нахождения второго приближения подставим  $\Theta = z$  в (6). Опуская промежуточные выкладки, запишем уравнение для нахождения  $\delta_2$  во втором приближении:

$$\begin{aligned} \delta_2 &= \frac{z - \Theta}{z - (z^2 + 2z + z) \exp(-\Theta)} = \\ &= \frac{2.18 - \Theta}{2 - 11.1 \exp(-\Theta)}. \end{aligned} \quad (9)$$

Подставив (9) во второе уравнение (5), получаем  $\Theta^{(2)} = 1.93$ ,  $w^{(2)} = 1.82$ ,  $\delta^{(2)} = 0.68$ . Данное значение  $\delta$  на 7 % отличается от определенного численными методами.

Из рис. 2 следует, что найденное значение  $w$  (и соответствующее ему значение  $\Theta$ ) соответствует верхнему перегибу. Для понимания характера перехода термограмм с нижнего режима на верхний необходимо найти значения  $\Theta$ ,  $w$  на нижнем режиме, который не определяется касанием. Так как в точке касания решение (3) является двукратно вырожденным, представим (3) в виде

$$(w - w^{(2)})^2(w - w_1) = 0. \quad (10)$$

Приравнивание коэффициентов в (3), (10) при одинаковых степенях  $w$  дает

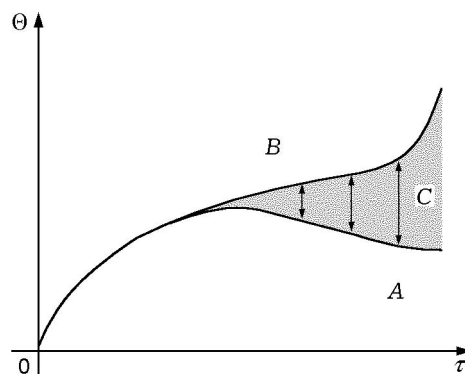


Рис. 3. Термограммы нижнего и верхнего режимов при переходе через критическое значение параметра воспламенения:

$A$  — область устойчивости нижнего режима,  $B$  — верхнего,  $C$  — область абсолютной неустойчивости

$$\begin{aligned} 3\delta\Theta - \exp(-\Theta) &= -w_1 - 2w^{(2)}, \\ \delta^3\Theta^3 &= -(w^{(2)})^2 w_1. \end{aligned} \quad (11)$$

Решение (11) для нижнего перегиба —  $\Theta_1 = 1.83$ ,  $w_1 = -0.73$ ; таким образом, значения температуры и скорости ее изменения в точке перегиба претерпевают скачок, причем температура верхнего перегиба имеет большее значение. На рис. 3 представлены термограммы  $\Theta(\tau)$  вблизи критических условий.

Кратко сформулируем основные выводы работы.

Классическая задача о критических условиях теплового взрыва в системах с отсутствием кинетического торможения продуктом за индукционный период (для гомогенных систем) [4] характеризуется непрерывным переходом от стационарного по температуре решения к нестационарному, при непрерывном изменении параметра воспламенения (параметр Семенова). В случае гетерогенных систем образование растущего со временем слоя продукта обуславливает падение температуры со временем в докритической области, следовательно, стационарное по температуре состояние невозможно. При переходе через критическое значение параметра воспламенения происходит переход от нижнего нестационарного режима с максимумом к верхнему, сопровождающийся скачкообразным изменением температуры и скорости ее изменения в любой точке термограммы нижнего режима.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Хайкин Б. И., Блошенко В. Н., Мержанов А. Г.** О воспламенении частиц металлов // Физика горения и взрыва. 1970. Т. 6, № 4. С. 474–488.
2. **Розенбанд В. И., Черненко Е. В.** Расчет нижнего концентрационного предела воспламенения газозвеси и слоя порошка металла // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18, № 3. С. 9–17.
3. **Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Алдущин А. П.** Расчет критических условий теплового взрыва систем гафний — бор и тантал — углерод на основе диаграмм состояний // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 3. С. 113–120.
4. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.

*Поступила в редакцию 27/II 2004 г.,  
в окончательном варианте — 26/X 2004 г.*

---