

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МЕХАНИКИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

На правах рукописи

УДК 536.46

РАШКОВСКИЙ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СТАТИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ
ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ**

01.04.17 – Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Научные консультанты:

д.ф.-м.н. Ассовский И.Г.

д.ф.-м.н., профессор

Гремячкин В.М.

Москва - 2004г.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	6
Структура ГКС	11
Стационарное горение ГКС	12
Агломерация металла при горении ГКС	17
Экспериментальные исследования	19
Теоретические исследования	32
Нестационарное горение ГКС	36
1. СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ ..	49
1.1. Случайное размещение частиц в пространстве	49
1.1.1. Физическая модель и компьютерная реализация	50
1.1.2. Иллюстрация «метода вязкой суспензии»	58
1.1.2.1. Монодисперсная система частиц	58
1.1.2.2. Полидисперсная система частиц	69
1.2. Структура гетерогенных конденсированных смесей	75
1.2.1. ГКС с монодисперсным компонентом	77
1.2.2. ГКС с бидисперсным компонентом	95
1.3. Описание структуры ГКС методами кинетической теории	98
1.3.1. Общие свойства динамической системы	98
1.3.2. Кинетическое уравнение для функций распределения	102
1.3.3. Цепочка зацепляющихся кинетических уравнений	104
1.3.4. Решение кинетических уравнений	105
Выводы	114
2. СТАЦИОНАРНОЕ ГОРЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ	116
Введение	116
2.1. Основные уравнения	118

2.2. Структура поверхности горения	132
2.3. Модель выгорания частиц окислителя	134
2.4. Результаты моделирования	138
Выводы	145
3. АГЛОМЕРАЦИЯ МЕТАЛЛА ПРИ ГОРЕНИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ.	146
Введение	146
3.1. Физическая модель агломерации металла при горении ГКС	147
3.2. Роль структуры ГКС в процессе агломерации	153
3.2.1. Диспергирование кластеров при плавлении	154
3.2.2. Ультрадисперсный алюминий	161
3.2.3. Крупнодисперсный алюминий	164
3.3. Математическая формулировка модели агломерации.	168
3.3.1. Вывод основного уравнения.	168
3.3.2. Частные модели	176
3.3.2.1. Эффективное сечение захвата $\sigma(M, m)$	176
3.3.2.2. Вероятность отрыва агломерата от поверхности $\Lambda(M)$	177
3.3.3. Точные решения уравнения агломерации	180
3.3.4. Результаты моделирования	184
3.4. Моделирования агломерации методом Монте-Карло.	193
3.4.1. Описание метода	194
3.4.2. Определение параметров ΔN_S и ΔN_{AP}	199
3.4.3. Модели столкновений агломерат – субагломерат.	201
3.4.4. Результаты моделирования	208
3.5. Уточненная модель агломерации алюминия при горении ГКС	220
3.5.1. Формулировка модели.	222
3.5.1.1. Отрывающая сила	222
3.5.1.2. Удерживающая сила.	228

3.5.1.3. Условие отрыва агломерата.	233
3.5.2. Метод расчета и результаты моделирования	234
Выводы	244
4. НЕСТАЦИОНАРНОЕ ГОРЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ.	246
Введение	246
4.1. Нестационарное горение слоевых конденсированных систем	246
4.1.1. Параллельное горение компонентов	249
4.1.1.1. Функции отклика	249
4.1.1.2. Результаты моделирования	254
4.1.2. Последовательное горение компонентов.	269
4.1.2.1. Основные уравнения	270
4.1.2.2. Периодическая СКС.	276
4.1.2.3. Случайно-неоднородная СКС.	278
4.1.2.4. Результаты моделирования.	281
4.2. Нестационарное горение ГКС с дисперсными компонентами	294
4.2.1. Феноменологическая модель нестационарного горения ГКС ..	295
4.2.2. Колебание скорости горения при гармонических колебаниях давления	302
4.2.3. Независимое горение компонентов.	306
4.2.4. Крупнодисперсные частицы наполнителя.	310
4.2.4.1. Функции отклика	313
4.2.4.2. Частные производные.	316
4.2.4.3. Результаты моделирования.	321
4.2.5. Тепловое взаимодействие компонентов в к-фазе.	326
Выводы	330
5. ОЧАГОВЫЕ МОДЕЛИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ	

РЕАКЦИИ В ГКС	332
Введение	332
5.1. Анализ схемы очагового распространение реакции.	334
5.1.1. Трехмерная система.	340
5.1.2. Двумерная система.	344
5.1.3. Одномерная система	349
5.1.4. Характерные времена процесса.	352
5.2. Распространение реакции в одномерной системе.	357
5.3. Стационарное распространение реакции.	361
5.4. Устойчивость стационарного режима распространения реакции	368
5.5. Нестационарное распространение реакции.	371
5.6. Сравнение с экспериментами.	384
5.7. Распространение реакции в трехмерной системе.	391
Выводы.	397
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.	399
ЛИТЕРАТУРА	401
ПРИЛОЖЕНИЕ.	422

ВВЕДЕНИЕ

К гетерогенным конденсированным смесям относятся конденсированные вещества, способные к самоподдерживающемуся горению и состоящие из порошкообразных компонентов, либо спрессованных, либо распределенных в непрерывном полимерном связующем. Характерной особенностью гетерогенных конденсированных смесей является большое объемное содержание в них дисперсных компонентов, которое может достигать 90% и более. Таким образом, гетерогенные конденсированные смеси представляют собой высоконаполненные композиты.

Наиболее известными классами ГКС являются:

- смесевые твердые ракетные топлива,
- смесевые взрывчатые вещества,
- пиротехнические составы,
- термитные составы (СВС-системы).

Все эти ГКС, несмотря на большое отличие в свойствах, как отдельных компонентов, так и систем в целом, обладают рядом общих особенностей. В первую очередь, это проявляется в том, что их самоподдерживающееся горение невозможно без взаимодействия (химического, теплового, механического и т.д.) компонентов, которое происходит как в гетерогенном режиме, так и в гомогенном на этапе взаимодействия газообразных или жидких продуктов разложения.

В силу этого многие закономерности, а также методы и модели оказываются справедливыми для широкого класса ГКС, независимо от их физических свойств и химической природы.

В настоящей работе основное внимание уделяется первому и наиболее распространенному с точки зрения практических приложений классу ГКС – смесевым твердым ракетным топливам. Несмотря на это многие результаты и

методы моделирования могут быть перенесены и на другие классы ГКС.

Смесевые твердые ракетные топлива представляют собой сложные композиционные материалы, содержащие дисперсные компоненты, распределенные в непрерывном полимерном связующем. Дисперсными компонентами смесевых твердых ракетных топлив являются окислитель (перхлорат аммония, нитрат аммония и др.), энергетические добавки, к которым относятся измельченные взрывчатые вещества, например, нитрамины (октоген (HMX) и гексоген (RDX)), а также порошкообразные металлы (алюминий, бор, магний и др.) или их гидриды. Размеры частиц дисперсных компонентов могут изменяться в пределах от долей микрона до сотен микрон, а суммарная массовая доля дисперсных компонентов в смесевых твердых ракетных топливах может достигать 90%.

Физико-механические, тепловые, баллистические, электрические и др. свойства смесевых твердых ракетных топлив, как высоконаполненных композитов, определяются не только свойствами компонентов, их содержанием и дисперсностью, но и распределением дисперсных компонентов в объеме материала.

Так, например, устойчивое горение смесевых твердых ракетных топлив происходит благодаря случайному распределению компонентов в объеме, которое приводит к тому, что на поверхности горения всегда присутствуют в достаточном количестве компоненты, обеспечивающие непрерывность процесса.

Основной областью применения смесевых твердых ракетных топлив являются РДТТ различного назначения, начиная от твердотопливных ускорителей космического корабля многоразового использования «Спейс Шаттл», каждый из которых содержит около 500 тонн СТРТ, твердотопливных ускорителей ракеты «Ариан-5», содержащих около 250 тонн СТРТ каждый, маршевых ракетных двигателей баллистических ракет, содержащих от 1000кг до 60 тонн СТРТ, и заканчивая РДТТ специального назначения, содержащими несколько

килограммов СТРТ.

Баллистическая эффективность твердотопливных ракет различного класса определяется, в первую очередь, баллистической эффективностью ее маршевых РДТТ, поэтому прогресс в ракетной технике различного назначения во многом связан с совершенствованием РДТТ.

Совершенствование РДТТ идет, по двум основным направлениям: совершенствование конструкционных материалов и совершенствование твердых ракетных топлив.

Энерго-баллистическая эффективность топлива, как некоторое обобщенное понятие, складывается из многих составляющих, основными из которых являются удельный импульс, плотность топлива и закон горения. Повышение первых двух параметров ведет к повышению энерго-баллистической эффективности топлива, что, в конечном счете, приводит к улучшению основных характеристик РДТТ и ракеты в целом. Закон горения может быть охарактеризован уровнем скорости горения при некотором давлении и показателе степени в зависимости скорости горения от давления. Уровень скорости горения определяется задачами, стоящими перед РДТТ и ракетой в целом, и в каждом конкретном случае формируется индивидуально под действием различных требований, предъявляемых к траектории ракеты, допустимой величине перегрузок и т.д. Вместе с тем, снижение вплоть до нуля показателя степени в зависимости скорости горения от давления для маршевых двигателей и повышение этого показателя вплоть до единицы для регулируемых многорежимных двигательных установок почти всегда ведет к повышению баллистической эффективности РДТТ.

Обеспечение высоких характеристик топлива, а также дальнейший прогресс в создании новых высокоэффективных топлив невозможны без детального понимания сложных физико-химических процессов, происходящих при горении ГКС и без создания моделей и теорий, позволяющих предсказывать

влияние различных факторов, в том числе структуры и состава ГКС, на закономерности их горения.

Это особенно актуально в настоящее время, когда наметился значительный прогресс в твердых ракетных топливах, связанный с применением новых компонентов, таких как АДНА (ADN), CL-20 и др., а также ультрадисперсных компонентов, например ПХА с размерами частиц, менее 10 мкм и алюминия с размерами частиц менее 1 мкм и даже наноалюминия с размерами частиц 10-100 нм [180].

Характерной особенностью ГКС является синергизм: горение индивидуальных компонентов существенно отличается от горения смеси компонентов в составе ГКС. Это приводит к тому, что горящую ГКС нельзя рассматривать просто как сумму горящих индивидуальных компонентов, т.к. большое значение приобретает взаимодействие компонентов в процессе горения: горение каждого компонента существенно зависит от того, в каком окружении оно происходит. Например, при нормальной температуре, устойчивое горение ПХА, как индивидуального вещества, возможно только при давлениях, превышающих 2 МПа [36], в то время, как в смеси с полимерным связующим он горит устойчиво даже при давлениях, ниже 0.1 МПа [36,49,50,136,137]. Аналогично, инертные связующие в обычных условиях не способны к самоподдерживающемуся горению, но смесевые твердые ракетные топлива на их основе горят устойчиво в широком диапазоне внешних условий [36,152,167,171]. Это связано с тем, что определяющим при горении ГКС является взаимодействие компонентов: химическое, тепловое, механическое и т.д.

Взаимодействие компонентов зависит не только от их свойств, но и от взаимного расположения дисперсных компонентов внутри ГКС и на поверхности горения.

От того, как происходит это взаимодействие, зависит структура реакционной зоны, скорость горения ГКС, как макроскопической системы, а также хи-

мический состав и структура продуктов сгорания (в первую очередь конденсированных). Наиболее сильно это проявляется при горении металлизированных ГКС, которое сопровождается слиянием частиц металла в агломераты, при этом металлическое горючее может активно вступать в химическую реакцию с кислородсодержащими продуктами разложения других компонентов, находясь в твердой, жидкой и газовой фазах.

Дисперсные компоненты распределены внутри ГКС случайным образом и, следовательно, условия их взаимодействия будут различаться в разных частях ГКС. Другими словами, взаимодействие компонентов внутри ГКС, на ее поверхности горения и в газовой фазе будет случайным, и эта случайность будет определяться случайной структурой ГКС. Это означает, что говорить о процессах, происходящих при горении ГКС, можно только в статистическом смысле. Вместе с тем, с макроскопической точки зрения процесс горения ГКС является детерминированным. Это проявляется в том, что, например, зависимость скорости горения ГКС от давления и начальной температуры для макроскопического образца, размеры которого существенно превышают размеры внутренних структурных неоднородностей ГКС, является детерминированным, как и энергетические характеристики ГКС, такие как удельный импульс или адиабатическая температура горения. Макроскопическое детерминированное поведение ГКС при горении связано с тем, что случайные процессы, происходящие на разных участках поверхности горения, осредняются для макроскопических образцов и их случайные локальные флуктуации компенсируют друг друга.

Таким образом, можно сделать вывод, что непротиворечивое описание процессов, происходящих при горении ГКС, возможно только в рамках статистического подхода, использующего аппарат теории вероятностей, теории случайных процессов и статистической физики.

Статистический подход к описанию процессов горения в настоящее время широко используется при моделировании турбулентного горения газов [72],

однако практически не используется при описании горения гетерогенных конденсированных смесей, имеющих изначально случайную структуру. В этом состоит одно из главных внутренних противоречий современных теорий горения ГКС.

Обычно, при описании процессов горения ГКС, имеющих случайную структуру, либо используют «гомогенные модели», в которых микронеоднородная ГКС заменяется некоторой осредненной гомогенной системой, либо рассматривают некоторую осредненную «характерную» ячейку ГКС, в которой сохраняется микронеоднородность, но теряется статистический характер процесса.

Дадим краткий анализ основных направлений, рассмотренных в данной работе.

Структура ГКС

В настоящее время не вызывает сомнения, что структура ГКС оказывает определяющее влияние на процессы, происходящие при горении ГКС и, в частности, на структуру поверхности горения и газового пламени, а также на процесс образования конденсированных продуктов сгорания - агломератов.

В неявном виде структура ГКС учитывается в модели БДП [140] и в эстафетных моделях [43] для расчета стационарного горения СТРТ, в модели карманов [42,148] для расчета процесса агломерации алюминия и в модели ячеек [88,89] для расчета безгазового горения ГКС (СВС-систем).

Как известно, критерием неоднородности ГКС служит безразмерный параметр $d_0 = ud/\kappa$ [96], равный отношению характерного размера частиц d к толщине прогретого слоя κ/u . При $d_0 \ll 1$ ГКС может рассматриваться как гомогенная система, и к ней с достаточной точностью применимы квазиодномерные модели. Как показывают оценки, реальные ГКС могут считаться ква-

зигомогенными только в том случае, если они содержат ультрадисперсные частицы компонентов ($<1\text{мкм}$). Например, для современных высокоэнергетических ГКС, имеющих скорость горения $15\ldots 20\text{мм/с}$, толщина прогретого слоя к-фазы составляет порядка 10мкм , в то время, как размеры частиц дисперсных компонентов лежат в пределах $50\ldots 250\text{мкм}$.

В последние 10-15 лет появились работы, в которых предпринято моделирование структуры ГКС или отдельных элементов этой структуры. Так, например, в работах [13,118] рассматривается моделирование характерных структурных ячеек ГКС, которые предполагается использовать для расчета скорости горения ГКС или среднемассового диаметра агломератов. В работе [30] проводится расчет координационных чисел частиц алюминия в СТРТ, необходимый для моделирования агломерации алюминия [42].

Более того, в последнее время появилось новое направление моделирования процесса горения безметалльных СТРТ – прямое численное моделирование [146,165,174], в основе которого лежит расчет внутренней структуры ГКС. Подробный анализ методов моделирования высоконаполненных композитов будет дан в гл.1.

Отметим, что проблема моделирования структуры композиционных материалов возникает не только применительно к ГКС, способным к самоподдерживающемуся горению, но и, например, для пористых сред, ячеистых пластмасс [108] и т.д.

Стационарное горение ГКС

Большой вклад в теоретические и экспериментальные исследования стационарного горения ГКС, в частности СТРТ, внесли советские и российские научные школы, возникшие в таких организациях, как ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова (Беляев А.Ф., Бахман Н.Н., Манелис Г.Б., Струнин В.А., Глазкова А.П.

и др.), ИХКиГ СО РАН (Зарко В.Е., Коробейничев О.П. и др.), ИСМАН (школа акад. Мержанова А.Г.), ФЦДТ «Союз» (школа акад. Жукова Б.П.) и многих др.

Большой вклад в исследования и практическое применение процессов горения ГКС в энергетических установках внесли такие организации, как ФЦДТ «Союз», ФНПЦ «Алтай» и др.

Из иностранных ученых большой вклад в экспериментальные и теоретические исследования стационарного горения ГКС внесли Бекстед М., Дерр Р.Л., Прайс К.Ф., Боггс Т.Л., Коэн Н.С., Стрэнд Л.Д. и др.

Большинство современных моделей стационарного горения ГКС достаточно подробно проанализированы в прекрасном обзоре [43]. Поэтому здесь будет дана лишь краткая классификация моделей горения ГКС и упомянуты модели, не вошедшие в [43].

Модели стационарного горения ГКС можно разделить на пять основных классов.

А. Квазигомогенные модели [83,87,116,202]. В этих моделях реальная ГКС заменяется некоторой модельной гомогенной конденсированной системой. С физической точки зрения такой подход может быть оправдан только для ГКС с ультрадисперсными компонентами, размеры которых существенно меньше толщины прогретого слоя в к-фазе. Среди всех известных квазигомогенных моделей следует особо выделить модель [83,116,202], разработанную для СТРТ на основе ПХА. Основные недостатки квазигомогенных моделей связаны с пренебрежением роли внутренней структуры ГКС в процессе горения и вытекающей отсюда невозможностью предсказания зависимости скорости горения ГКС от размеров частиц окислителя.

В. Модель характерной ячейки поверхности горения ГКС. В этих моделях рассматривается не вся поверхность горения ГКС, а некоторая ее характерная ячейка, состоящая из частицы окислителя, выступающей над поверхностью и прилегающей к ней поверхности связующего. Размер частицы окисли-

теля в характерной ячейке берется равным некоторому среднему размеру частиц окислителя в составе ГКС.

Эти модели можно разделить на две группы:

- полуаналитические модели [140,147,162], которые используют интегральные законы сохранения массы и энергии, для расчета температуры поверхности компонентов и массовой скорости их разложения, при этом газовое пламя рассматривается в рамках модели Бурке-Шумана. Наиболее известными из этих моделей являются модель БДП [140] и «улучшенная модель» [147];
- прямое численное моделирование [172,203], основанное на численном решении трехмерных уравнений Навье-Стокса с учетом теплопроводности и кинетики в газовой и конденсированной фазах применительно к характерной ячейке на поверхности горения. В этих моделях учитывается многостадийная кинетика химических реакций в газовой фазе.

Модели характерных ячеек представляют собой значительный шаг вперед по сравнению с квазигомогенными моделями, т.к. учитывают, хотя и в упрощенном виде, структуру ГКС. Вместе с тем, эти модели обладают общим недостатком: они рассматривают некоторую среднюю ячейку на поверхности горения, в то время как реальную поверхность горения ГКС можно представить состоящей из множества ячеек, имеющих существенно отличающиеся размеры, и распределенных по поверхности горения случайным образом. При этом в процессе горения происходит взаимодействие ячеек между собой через газовую и конденсированную фазы. Модели средних ячеек позволяют рассчитать зависимость скорости горения от некоторых средних размеров частиц окислителя в ГКС. Вместе с тем, хорошо известно [19,63,129,151,152,167], что скорость горения ГКС зависит не только от среднего размера частиц окислителя, но и от функции распределения частиц окислителя по размерам. Получить такие зависимости в рамках моделей характерных ячеек невозможно.

С. Эстафетные модели. Модели этого класса разрабатывались применительно к СТРТ [19,21,49,141,171] и к СВС-системам [28,86,89,112,117,175-180]. В эстафетных моделях реальная ГКС заменяется слоевой системой, содержащей периодически чередующиеся слои связующего и окислителя, или последовательной системой одинаковых элементарных ячеек, между которыми происходит теплообмен. Рассматривая последовательное горение слоев или ячеек, находится скорость горения ГКС в целом.

Д. Модель малых групп [147,156,200]. Эти модели разработаны применительно к ГКС с частицами окислителя, существенно отличающимися по размерам. Идея метода, обсуждавшаяся впервые в работе [19], заключается в том, что связующее вместе с мелкодисперсным окислителем можно рассматривать как некоторое «псевдотопливо», имеющее свою температуру горения, при этом для крупнодисперсных частиц окислителя это псевдотопливо будет выступать в качестве активного связующего, продукты горения которого будут служить горючим для продуктов разложения крупнодисперсных частиц окислителя. Горение мелкодисперсных частиц окислителя в окружении связующего и крупнодисперсных частиц окислителя в окружении «псевдотоплива» рассматривается обычно в рамках модели БДП [140] или «улучшенной модели» [147]. Недостатком этих моделей является то, что они применимы только для составов с фракциями окислителя, существенно отличающимися по размерам. Для монодисперсного окислителя модели малых групп переходят в модели характерных ячеек со всеми их недостатками. Кроме того, модели малых групп, хотя и позволяют учесть структуру ГКС при расчете скорости горения, не учитывают статистическую структуру поверхности горения ГКС. Например, они не учитывают, что даже для узкой фракции частиц окислителя в ГКС размеры, с которыми эти частицы участвуют в процессе на поверхности горения, будут существенно отличаться.

Е. Прямое численное моделирование процесса горения ГКС

[146,165,174]. Это направление возникло менее трех лет назад и связано с прямым численным моделированием процесса горения ГКС с учетом ее внутренней структуры. В основе метода лежит моделирование структуры ГКС (распределение частиц окислителя в объеме ГКС) и последующее численное решение трехмерных уравнений теплопроводности в к-фазе и в газовой фазе с учетом кинетики газофазных реакций и течения газообразных продуктов разложения компонентов. В настоящее время задача решена для безметалльных СТРТ на основе ПХА. По-видимому, это наиболее общий и многообещающий метод моделирования процессов горения ГКС. К недостаткам этого метода можно отнести его большую трудоемкость и большой объем требуемой памяти компьютера, поэтому прямые расчеты горения ГКС возможны только на суперкомпьютерах, но и на них эти расчеты занимают несколько часов. Это приводит к тому, что прямое численное моделирование процесса горения ГКС, по крайней мере, при современном уровне развития компьютерной техники будет оставаться скорее уникальной исследовательской, чем инженерной задачей, а сами расчеты этим методом будут проводиться только в исключительных случаях. В частности, это не позволит использовать данный метод при поиске новых составов или при расчете различных вариаций данного состава, т.к. это потребует большого объема вычислений при разных значениях параметров ГКС. Все это указывает на то, что основой инженерных расчетов и поисково-конструкторских работ должна быть методика, не обладающая большой трудоемкостью и позволяющая на доступных инженерам, конструкторам и технологам компьютерах проводить большие серии необходимых расчетов.

Следует отметить также новое направление в моделировании горения конденсированных систем, развиваемое в работах акад. Липанова А.М. с сотрудниками [76-78], названное авторами «количественная теория горения твердых топлив», в основе которого лежит молекулярно-кинетическое моделирование процессов в жидко-вязком слое и в газовой фазе.

Проведенный анализ позволяет сделать вывод о том, что, несмотря на большие успехи в моделировании стационарного горения ГКС, в настоящее время отсутствует статистическая теория горения, учитывающая случайную структуру ГКС и ее поверхности горения и рассматривающая взаимодействие различных структурных элементов в к-фазе ГКС, на ее поверхности горения и в газовой фазе в процессе горения.

Агломерация металла при горении ГКС

Для повышения энергетических характеристик ГКС в их состав вводят порошкообразные металлы. Наиболее распространенным в настоящее время металлическим компонентом ГКС является алюминий. Его содержание в твердых ракетных топливах обычно не превышает 20-22%, а в пиротехнических составах может достигать до 70-80%.

Применение металлического горючего в твердых ракетных топливах позволяет существенно повысить их энергетику, в частности термодинамический удельный импульс, но, вместе с тем, приводит к ряду дополнительных проблем, которые приходится решать при проектировании и эксплуатации РДТТ [91].

В первую очередь это связано с тем, что при горении металлизированных ГКС образуются агломераты, размеры которых в десятки раз превышают размеры исходных частиц металла в ГКС. Столь крупные агломераты образуются в результате многостадийного процесса нагрева, плавления и слияния исходных частиц металла, прежде чем они покинут поверхность горения.

Образование агломератов приводит к тому, что продукты сгорания ГКС представляют собой двухфазную смесь газа и конденсированных частиц (в первую очередь, оксидов металла).

За счет тепловой и механической инерционности конденсированных час-

тиц, а также за счет неполного сгорания металла в крупных частицах, возникают, так называемые, двухфазные потери удельного импульса [131], которые могут достигать 8-10% от его термодинамического значения. Увеличение средних размеров частиц к-фазы, образующихся при горении ГКС, всегда вызывает рост двухфазных потерь удельного импульса.

Кроме этого, за счет своей инерционности частицы к-фазы, двигаясь в каналах сложной формы, могут оседать на стенках камеры сгорания. Это особенно сильно проявляется в условиях повышенных перегрузок и в области над утопленной частью сопла [131]. Чем крупнее агломераты, образующиеся при горении ГКС, тем интенсивнее идет процесс их выпадения. Выпадение частиц к-фазы приводит к ее накоплению в камере сгорания РДТТ и, следовательно, к увеличению пассивной массы энергетической установки, что, в конечном счете, ведет к снижению ее баллистической эффективности. Вместе с тем, выпадение частиц к-фазы, имеющих температуру, более 3000К, приводит к значительному повышению локальных тепловых нагрузок на стенку камеры сгорания, что в ряде случаев вызывает прогар корпуса и потерю работоспособности установки. Для предотвращения прогара стенок камеры сгорания в местах интенсивного выпадения к-фазы увеличивают толщину теплозащитного покрытия, что также ведет к увеличению пассивной массы РДТТ и снижению его баллистической эффективности.

Разработка любых мер, способствующих уменьшению размеров агломератов, покидающих поверхность горения ГКС, в конечном счете, позволяет повысить баллистическую эффективность энергетических установок на твердом топливе.

Для создания надежных способов регулирования (в первую очередь подавления) агломерации металла при горении ГКС необходимы детальное знание всех механизмов и стадий этого сложного процесса и, в конечном счете, надежная теория, способная предсказывать результат агломерации – спектр,

структуру и химический состав агломератов, образующихся при горении ГКС в разных условиях.

Процесс агломерации был открыт и исследован в работах П.Ф. Похила, В.С. Логачева и В.М. Мальцева [99,100]. Большой вклад в дальнейшее исследование этого процесса внесли сотрудники Института химической физики им. Н.Н. Семенова, РАН (О.И. Лейпунский, Ю.В. Фролов и др.), Балтийского государственного технического университета (В.А. Бабук с сотрудниками), Института химической кинетики и горения СО РАН (В.Е. Зарко с сотрудниками), Федерального центра двойных технологий «Союз» (школа акад. Б.П. Жукова) и др. Из рубежных ученых следует отметить М. Бекстеда, Н.Козна, Е.Прайса, Т.Самбамурти, чьи работы, посвященные экспериментальному и теоретическому исследованию процесса агломерации металла при горении ГКС, стали классическими.

Рассмотрим кратко основные результаты экспериментальных и теоретических исследований процесса агломерации алюминия.

Экспериментальные исследования

Экспериментальному исследованию процесса агломерации алюминия при горении ГКС посвящено большое число работ, в которых рассматривалось влияние различных факторов как на распределение агломератов по размерам, так и на структуру и химический состав агломератов.

Рассмотрим основные результаты экспериментальных исследований процесса агломерации.

Распределение агломератов по размерам

Экспериментально установлено [11,157,198] что частицы к-фазы в продуктах сгорания ГКС имеют двухмодальное и даже полимодальное распределение

по размерам. Это связано с двумя основными процессами их образования. Первоначальным является процесс образование агломератов металла, которые формируют крупнодисперсную фракцию ($>10\text{мк}$) частиц κ -фазы в продуктах сгорания.

Нагрев агломератов на поверхности горения и агломератов, оторвавшихся от поверхности горения, происходит в окислительной среде, и всегда заканчивается их воспламенением и горением.

Горение крупных частиц алюминия (агломератов) происходит в двух режимах: газофазном и гетерогенном [9,10,32,39,40,99,138,144]. Горение в газофазном режиме связано с испарением металла и горением его паров в смеси с газообразным окислителем. Результатом этого процесса является образование газообразных высших окислов алюминия, которые в результате химической конденсации образуют высокодисперсные частицы окиси алюминия [32,138]. Эти частицы имеют размеры менее $5\text{--}10\text{мкм}$ и формируют первую (высокодисперсную) моду конденсированных продуктов сгорания ГКС.

Гетерогенный режим горения агломератов связан с диффузией газообразного окислителя к поверхности частицы и протеканием химической реакции окисления на ее поверхности. Это приводит к образованию на поверхности агломерата слоя оксида алюминия. Кроме того, на крупном агломерате могут оседать высокодисперсные частицы окиси алюминия, образовавшиеся в газовой фазе за счет химической конденсации, что также ведет к увеличению массы оксида алюминия, входящего в состав агломерата [12,138]. Таким образом, агломерат представляет собой бинарную каплю металл-оксид и состоит, в основном, из несгоревшего алюминия и окиси алюминия, которые в условиях камеры сгорания энергетических установок находятся в жидком состоянии. Отметим, что в состав агломератов могут также входить продукты неполного разложения органического связующего, в первую очередь углерод [12,35,61,115]. За счет поверхностного натяжения окись алюминия обычно собирается в ком-

пактное образование (нашлепку) [9-12,138,153], занимающее некоторую часть поверхности агломерата.

Так как обычно температура агломерата существенно меньше температуры испарения окиси алюминия, в процессе эволюции агломерата происходит необратимый процесс накопления окиси алюминия и уменьшения доли чистого алюминия в агломерате. Другими словами, масса окиси алюминия, в агломерате монотонно возрастает до тех пор, пока не выгорит весь свободный алюминий или не прекратится процесс горения агломерата. Существуют теоретические соображения [138] о том, что в результате химической реакции $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (в к-фазе агломерата) возможно образование газообразных высших окислов Al_2O и AlO , что должно приводить к некоторому уменьшению массы Al_2O_3 в агломерате. Однако, по-видимому, этот процесс является более медленным, чем процесс накопления Al_2O_3 в агломерате за счет гетерогенного окисления алюминия, и не может изменить качественной картины образования крупнодисперсной фракции частиц Al_2O_3 .

Таким образом, основные моды функции плотности распределения (ФПР) по размерам частиц окиси алюминия в продуктах сгорания ГКС имеют простое объяснение: первая мода ФПР связана с высокодисперсным оксидом алюминия, образовавшимся в результате конденсации из газовой фазы, в то время как остальные моды ФПР описывают крупные фракции частиц окиси алюминия, возникшие за счет агломерации металла при горении ГКС и накоплении в них Al_2O_3 в ходе гетерогенных реакций с газообразным окислителем.

Экспериментально установлено [11,138,157,198], что ФПР агломератов по размерам также является многомодальным. Это связано с несколькими процессами, участвующими в агломерации. Так, например, существует конечная вероятность того, что часть исходных частиц металла вылетит с поверхности горения ГКС, не объединившись с другими частицами. Именно одиночные исходные частицы металла, вылетевшие с поверхности горения, образуют первую

моду ФПР агломератов [11,138]. Возникновение остальных мод ФПР агломератов не получило до настоящего времени удовлетворительного объяснения.

Структура агломератов

Важную роль в понимании процесса агломерации металла и дальнейшей эволюции частиц играют исследования структуры агломератов. Как уже отмечалось, в состав агломерата обычно входят несгоревший алюминий, окись алюминия и продукты неполного распада органического связующего. В работе [12] описаны два качественно отличающихся вида агломератов, образующихся при горении ГКС разного состава. В работе [12] показано, что можно выделить два класса (А и В) ГКС. Для ГКС класса А характерно воспламенение металла в нижней части каркасного слоя. Частицы первоначально горят в гетерогенном режиме, а затем, в верхней части каркасного слоя и на его поверхности – в парофазном режиме [9]. Размеры частиц алюминия, горящих в гетерогенном режиме, близки к размерам исходных частиц металла в ГКС. Эти составы отличает высокая связность частиц металла с углеродистыми элементами каркасного слоя. В результате, поры в углеродистом каркасе заполняются жидкой окисью алюминия. Большая поверхность контакта расплавленной окиси алюминия с углеродистым каркасом делает агломераты малоподвижными и обеспечивает высокую адгезионную силу, удерживающую их на поверхности горения ГКС.

При горении ГКС класса А образуются агломераты двух типов. Первые агломераты, названные авторами [12] «матричными», представляют собой сферическую частицу Al_2O_3 , в которую внедрены отдельные частицы алюминия. Среди этих частиц алюминия, как правило, несколько крупных и множество мелких, которые расположены, обычно, на свободной поверхности жидкой окиси, однако, некоторые мелкие частицы Al могут быть полностью капсულიрованы окисью алюминия. Металл «матричных» агломератов, имеющий свободную поверхность, горит в парофазном режиме с образованием шлейфа,

имеющего слоистую структуру. Массовая доля окиси алюминия в «матричных» агломератах может достигать 60-70%. Агломераты второго типа состоят из частиц металла, на поверхности которых имеется нашлапка окиси алюминия. Соотношение между агломератами первого и второго типов меняется при изменении условий горения ГКС класса А. Существует пороговое давление, выше которого агломераты первого типа практически отсутствуют. Пороговое давление зависит от свойств ГКС. Агломераты первого типа, как правило, имеют большие размеры, которые увеличиваются с ростом давления.

При горении ГКС класса В воспламенение частиц металла происходит на поверхности горения (после выхода из каркасного слоя). Верхняя часть каркасного слоя состоит из исходных частиц металла, покрытых твердой окисной пленкой. После воспламенения эти частицы соединяются между собой по местам растрескивания окисной пленки, а затем горят в гетерогенном и парофазном режимах [9]. При горении ГКС класса В образуются только агломераты второго типа, при этом нашлапка окиси алюминия на частицах алюминия в определенных условиях может отсутствовать. Содержание Al_2O_3 в агломератах в основном определяется гетерогенным горением на поверхности каркасного слоя.

Массовая доля окиси алюминия в агломератах разного типа отличается, более того, она зависит от давления, при котором происходит горение ГКС. В работе [12] установлено, что массовая доля Al_2O_3 в агломератах, образующихся при горении ГКС класса А, уменьшается с ростом давления и при давлении $p > 4$ МПа выходит на постоянный уровень, равный, примерно, 0.28. В то же время, содержание Al_2O_3 в агломератах, образующихся при горении составов класса В, практически не зависит от давления и находится на уровне, примерно, 0.16. Отметим, что, вообще говоря, данные разных авторов по массовой доле Al_2O_3 в агломерате отличаются. Это связано с разными методиками отбора агломератов для химического анализа. Чем дальше от поверхности горения

происходит отбор, тем меньше активного алюминия содержится в агломератах [37,38].

Сложная структура агломератов, содержащих Al, Al₂O₃, продукты неполного распада органического связующего и, в некоторых случаях, газовые включения, приводит к тому, что плотность агломератов зависит от их размеров, состава ГКС и условий сжигания ГКС, в первую очередь, давления [12,35,61]. В работе [12] показано, что для ГКС класса А с ростом давления средняя плотность агломератов увеличивается и при $p > 4$ МПа выходит на постоянный уровень, примерно соответствующий, массовому соотношению Al/Al₂O₃ в агломерате.

В некоторых случаях наблюдается раздувание агломератов за счет объемного газовыделения, связанного с протеканием химических реакций $Al + Al_2O_3$ и $Al_2O_3 + 2C = Al_2O \uparrow + 2CO \uparrow$ [12,91]. Это приводит к изменению средней плотности агломератов, а также к различию среднемассового и среднеобъемного диаметра агломератов.

Влияние различных факторов на процесс агломерации

На процесс агломерации влияет большое число факторов, которые можно разбить на две группы. К первой группе относятся факторы, характеризующие саму ГКС (состав, структура, дисперсность компонентов, скорость горения и т.д), ко второй группе относятся факторы, характеризующие внешние условия, в которых происходит горение ГКС (давление, обдув поверхности горения, перегрузки и т.д.).

Рассмотрим кратко влияние основных факторов на процесс агломерации.

Концентрация и размеры частиц металла в ГКС. Установлено, что существует некоторая пороговая концентрация металла в ГКС, начиная с которой эффект агломерации становится заметным [99]. Пороговая концентрация алюминия находится в прямой зависимости от размеров частиц: чем меньше размер

частиц, тем меньше их концентрация, при которой проявляется агломерация. В табл.1 приведены данные работы [99], показывающие, как меняется пороговая концентрация алюминия в ГКС в зависимости от среднемассовых размеров исходных частиц алюминия.

Таблица 1

Зависимость пороговой концентрации алюминия, при которой начинает проявляться эффект агломерации, от среднемассового диаметра исходных частиц алюминия в ГКС [99]

Среднемассовый размер частиц Al, мкм	≤ 1	10	50-70	160
Пороговая концентрация, %	1	2-3	5-7	10

Процесс агломерации может быть охарактеризован степенью агломерации, равной отношению среднего диаметра агломератов к среднему диаметру исходных частиц металла в ГКС.

Переход от мелкодисперсного алюминия к крупнодисперсному сопровождается увеличением среднемассового диаметра агломератов и одновременным уменьшением степени агломерации [35,198].

С ростом концентрации алюминия в ГКС среднемассовый размер агломератов увеличивается по экспоненциальному закону [35,61].

Влияние дисперсности и концентрации металлического горючего в ГКС на размеры образующихся агломератов имеет простое объяснение [42]: чем мельче частицы исходного металла и больше его массовая концентрация в ГКС, тем больше концентрация частиц металла в ГКС, тем больше контактирующих частиц и, следовательно, тем больше вероятность объединения частиц в агломераты при прохождении тепловой волны по к-фазе ГКС [33].

Концентрация и размеры ПХА и других дисперсных компонентов ГКС. С

увеличением среднемассового диаметра частиц окислителя (ПХА) степень агломерации и среднемассовый размер агломератов возрастают [35,41-43,61,99,115,198]. Между среднемассовыми размерами агломератов и частиц ПХА существует, практически, прямая пропорциональность.

Такой связи между размерами агломератов и частиц ПХА обычно дается простое объяснение: порошкообразный металл концентрируется в «карманах» между частицами ПХА [35,41-43,61,99,115,148,198], размеры которых тем больше, чем больше размеры самих частиц ПХА.

Вместе с тем, прямая пропорциональность между среднемассовыми размерами агломератов и частиц ПХА наблюдается только для относительно крупнодисперсных порошков ПХА. В работе [138], приведены данные, демонстрирующие увеличение размеров агломератов с уменьшением среднего диаметра частиц ПХА для составов, содержащих мелкодисперсный порошок ПХА (меньше 30мкм). Объяснение этого эффекта в рамках модели «карманов» невозможно.

Скорость горения. Практически все исследователи отмечают положительную роль скорости горения ГКС в процессе агломерации: любые изменения, приводящие к увеличению скорости горения ГКС, способствуют снижению агломерации металла при горении металлизированных ГКС [35,41-43,61,99,115,138,148,198]. В действительности очень трудно отделить влияние на агломерацию собственно скорости горения ГКС от влияния других факторов (давления, дисперсности окислителя и т.д.), изменяющих также и скорость горения. Например, известно [61], что на составах с тонко измельченными компонентами, содержащих 15-20% алюминия, при скорости горения 40-50мм/с агломерация алюминия практически не наблюдается. Трудно сказать, что в данном случае сыграло большую роль: увеличение дисперсности ПХА и, следовательно, уменьшение размеров «карманов», или вызванное им повышение скорости горения. В работе [99] скорость горения ГКС изменялась за счет

изменения гравитационной плотности прессованного образца. Изменяя таким образом скорость горения ГКС с 5.8 до 7.6 мм/с, удалось уменьшить среднеобъемный размер агломератов в полтора раза. При этом, однако, массовая скорость оттока газа от поверхности горения (массовая скорость горения ГКС) изменялась в узких пределах от 0.98 до $1.04 \cdot 10^{-7}$ кг/см²с, таким образом, снижение степени агломерации было вызвано, скорее, изменением структуры ГКС, чем собственно скоростью горения (скоростью образования газообразных продуктов сгорания).

Ответ на поставленный вопрос могли бы дать опыты, в которых скорость горения изменяется в широких пределах за счет введения катализаторов и ингибиторов горения при неизменном химическом и фракционном составе ГКС. К сожалению, такие количественные данные в настоящее время отсутствуют.

Роль горючего и окислителя. Все имеющиеся данные указывают на важную роль, которую играют природа связующего и его концентрация в ГКС. Известно, что замена связующего в ГКС при прочих равных условиях непосредственно сказывается на размерах образующихся агломератов. В первую очередь это связано с поведением связующего в процессе нагрева при горении ГКС. В настоящее время достигнуто лишь качественное понимание роли связующего в процессе агломерации: чем больше образуется углеродистого остатка и меньше выход летучих при термическом разложении связующего, тем больше (в среднем) размеры агломератов [11,12,35,61,99,198].

Например [35,61], переход от связующих, содержащих 30-40% углерода, к связующим, содержащим 80-85% углерода, приводит к резкому увеличению (в 2-5 раз) среднемассового размера агломератов, а также к качественному изменению зависимости среднемассового размера агломератов от давления.

Это объясняется тем, что агломераты могут быть связаны с поверхностью горения ГКС через углеродистый каркас или углеродистые нити – продукты неполного разложения связующего. Чем больше и прочнее углеродистый оста-

ток, тем крепче агломераты связаны с поверхностью горения; следовательно, тем дольше они будут находиться на поверхности и, тем больше вероятность их укрупнения.

Важную роль в процессе агломерации играет поведение связующего и окислителя в процессе нагрева. Так, например, ГКС на плавящемся в процессе горения перхлорате калия дают агломераты меньших размеров, чем ГКС на ПХА (при прочих равных условиях) [35,99]. Это же относится и к связующим: ГКС на плавящемся в процессе горения связующем дает агломераты меньших размеров, чем на связующем, разлагающемся без образования жидкой фазы. Эта закономерность объясняется, по-видимому, тем, что связь агломератов с жидким слоем на поверхности ГКС в среднем более слабая, чем с конденсированным пористым каркасным слоем, что способствует более раннему отрыву агломератов, не успевающих укрупниться на поверхности горения.

Давление. В настоящее время установлено, что можно выделить три типа ГКС отличающихся зависимостью среднемассового размера агломератов от давления.

Для ГКС первого типа характерно уменьшение среднемассового размера агломератов с ростом давления [11,35,61,99,198]. Это наиболее представительный класс ГКС, более того, ранее считалось, такая зависимость характерна для всех ГКС [35,61,99]. Так, например, для полибутадиен-акрилонитрильных ГКС было установлено, что степень агломерации изменяется с ростом давления пропорционально $p^{-0.3}$ [99].

В работах [11,198] показано, что зависимость среднемассового размера агломератов от давления для ГКС первого типа более сложная. При низких давлениях (<1.5 МПа) среднемассовый размер агломератов практически не зависит от давления и лишь для $p > 2$ МПа эту зависимость можно считать степенной [11]. В работе [198] показано, что уровень давления (пороговое давление), ниже которого размеры агломератов не зависят от давления, при прочих равных

условиях увеличивается с уменьшением среднемассовых размеров частиц ПХА. Были рассмотрены составы, содержащие две фракции ПХА с соотношением крупной к мелкой 80:20; составы отличались только дисперсностью мелкой фракции ПХА [198]. В табл.2 приведены пороговые значения давления, полученные в работе [198] для разных размеров частиц мелкой фракции ПХА.

Таблица 2

Зависимость порогового давления, выше которого давление влияет на размеры агломератов, от размеров частиц мелкой фракции ПХА [198]

Среднемассовый размер частиц мелкой фракции ПХА, мкм	17	49	82.5	196
Пороговое давление, МПа	2	1.4	0.4	<0.1

Для ГКС второго типа среднемассовые размеры агломератов увеличиваются с ростом давления [11]. Здесь также имеются области, в которых размеры агломератов практически не зависят от давления. Для состава, рассмотренного в [11] отсутствие зависимости от давления наблюдается в областях $p < 1.5 \text{ МПа}$ и $p > 6 \text{ МПа}$.

Для ГКС третьего типа среднемассовые размеры агломератов практически не зависят от давления во всем исследованном диапазоне [11].

Объяснение этих закономерностей в рамках модели «карманов», по-видимому, не возможно. Вместе с тем, все это указывает на отсутствие единого механизма агломерации, которая зависит от природы связующего, дисперсности частиц металла, а также концентрации связующего и металла в ГКС.

Обдув поверхности горения. Во многих случаях горение ГКС сопровождается обдувом поверхности горения продуктами сгорания. В работе [97] установлено, что поперечный поток, имеющий скорость 60м/с, на составах с крупным окислителем увеличивает, примерно в два раза, число частиц, превышаю-

щих по размеру исходные.

В работе [99] приведены данные, полученные при горении щелевого заряда, в котором средняя скорость потока регулировалась в пределе от нуля до 100м/с. Было установлено, что среднеобъемный размер агломератов в зависимости от скорости обдува поверхности горения проходит через максимум, соответствующий, примерно, $V=15\text{м/с}$. Дальнейшее увеличение скорости обдува вызывает снижение средних размеров агломератов. В частности, оказалось, что в рассматриваемом примере, практически совпали интегральные кривые распределения частиц по размерам, полученные для заряда торцевого горения ($V=0$) и при обдуве поверхности горения со скоростью $V=100\text{м/с}$. Следует отметить, что в данном случае нельзя говорить только о влиянии обдувающего потока, так как этот поток является двухфазным и, следовательно, у поверхности горения и в самом потоке идут интенсивные процессы коагуляции и дробления частиц, которые изменяют спектр агломератов.

Перегрузки. Эксперименты показывают, что перегрузки, действующие по нормали к поверхности горения, ускоряют процесс агломерации [35,145]. Чем меньше размеры исходных частиц алюминия в ГКС, тем выше степень их агломерации под действием нормальных перегрузок, направленных к поверхности горения. Это связано с увеличением времени пребывания агломератов на поверхности горения под действием прижимающих перегрузок, что способствует укрупнению агломератов.

Под действием перегрузок, направленных к поверхности горения, агломерат прижимается к поверхности связующего, что способствует ускорению пиролиза связующего и, в конечном счете, увеличению скорости горения ГКС [84,85].

Слияние агломерата на поверхности с частицами алюминия, поступающими из к-фазы, приводит к быстрому укрупнению агломератов и способствует слиянию агломератов, находящихся на поверхности горения. В результате, по-

верхность горения покрывается слоем расплавленного алюминия и его окиси.

Увеличение скорости горения ГКС за счет уменьшения дисперсности ПХА или за счет введения катализатора позволяет уменьшить степень агломерации, однако, все равно, за счет перегрузок на поверхности горения остаются крупные агломераты, не способные ее покинуть. Размер таких агломератов с течением времени увеличивается и может достигать нескольких миллиметров.

Технология изготовления ГКС. На конечные размеры агломератов влияют не только дисперсность, химический и фракционный состав ГКС, но и способ изготовления смеси, определяющий внутреннюю структуру ГКС и равномерность распределения в ней компонентов. Например [99], одна и та же смесь (10% ПММА) приготавливалась двумя способами: путем обычного механического перемешивания компонентов во вращающемся барабане, когда неравномерность распределения компонентов закономерна, и методом «желатинизации», когда алюминий и окислитель вводили в предварительно приготовленный раствор горючего в дихлорэтаноле. После тщательного перемешивания и испарения растворителя образовывалась достаточно однородная масса, в которой горючее тонким слоем обволакивает частицы алюминия и ПХА. При сжигании образцов из желатинизированного состава, содержащего 7% алюминия, средний размер агломератов был в полтора раза меньше, чем на образцах из смеси, приготовленной обычным методом. Это также указывает на важную роль структуры ГКС в процессе агломерации. Вместе с тем, следует отметить, что при этом и скорость горения у желатинизированного состава была несколько выше.

Горение частиц алюминия и агломератов

Воспламенение и горение частиц алюминия и агломератов на поверхности горения ГКС является очень важным фактором, влияющим на размеры образующихся агломератов. Существует большое число работ, посвященных подробному исследованию воспламенения и горения частиц алюминия, как оди-

ночных, так и в условиях, соответствующих горению ГКС [27,32,64,101,144,153].

Теоретические исследования

В отличие от экспериментальных работ, количество теоретических исследований, посвященных созданию моделей агломерации, значительно меньше. Это связано, видимо, с наличием большого числа различных факторов, в разной степени влияющих на процесс агломерации. Только в последнее время, благодаря тонким и детальным экспериментальным исследованиям, накопился материал, достаточный для построения теории агломерации.

Процесс агломерации алюминия является многостадийным и начинается со спекания контактирующих частиц алюминия в ГКС при прохождении тепловой волны. Поэтому необходимым, хотя и не достаточным условием, для начала агломерации является наличие в ГКС достаточно большого числа контактирующих частиц алюминия. В работе [42] с позиции «геометрической вероятности» установлен критерий, определяющий наличие непрерывной цепочки контактирующих частиц. При этом частицы считаются сферическими и имеют одинаковые размеры. Для моделирования реальных ГКС представляется целесообразным обобщить эту модель на любой спектр частиц алюминия в ГКС. По-видимому, аналитические решения этой задачи отсутствуют, и надежды на ее решения связаны с разработкой численных методов моделирования структуры ГКС.

Процесс слияния расплавленных контактирующих частиц исследовался во многих работах, результаты которых описаны в достаточно подробном обзоре [33]. Основной вывод, который можно сделать из этих работ заключается в том, что время слияния частиц алюминия примерно на порядок меньше времени их выхода на поверхность горения ГКС. Это означает, что процесс слияния

контактирующих частиц после достижения ими температуры плавления можно считать мгновенным.

Основной прогресс в моделировании процесса агломерации связан с моделью карманов [11,42,43,99,115,138,148,198] – некоторых структурных единиц ГКС в пределах которых происходит слияние исходных частиц алюминия в агломераты. В соответствии с этой моделью считается, что крупные частицы ПХА образуют в ГКС ячейки, названные карманами, внутри которых распределены частицы алюминия. При прохождении тепловой волны по ГКС происходит спекание частиц алюминия, принадлежащих одной ячейке, их плавление и объединение в единую каплю – агломерат, который в дальнейшем отрывается от поверхности горения. Таким образом, распределение агломератов по размерам в соответствии с моделью карманов является чисто геометрической характеристикой ГКС и определяется только распределением объемов карманов внутри ГКС. Модель карманов стала важным шагом в понимании явления агломерации: она позволила объяснить прямую пропорциональность между среднemasсовыми размерами агломератов и частиц ПХА и установила существование связи между процессом агломерации и внутренней структурой ГКС.

Вместе с тем, модель карманов имеет ряд недостатков, основными из которых являются следующие.

1. При анализе структуры реальных ГКС не удается строго выделить изолированные карманы между частицами ПХА, в пределах которых происходит формирование агломератов [11,143,145,169]. Это противоречие было устранено в работе [11] дополнительным введением «межкарманного» механизма агломерации, когда в агломерат сливаются частицы алюминия, принадлежащие соседним карманам. Хотя такой подход и позволяет объяснить различие между распределением агломератов и карманов в ГКС, его практическое применение становится затруднительным, так как не ясно как учитывать вклад «межкарманного» слияния частиц алюминия.

2. Распределение агломератов, образующихся по карманному механизму, определяется только структурой ГКС (распределением карманов по размерам) и не зависит от других характеристик ГКС (скорости горения др.). Это не позволяет объяснить наблюдаемые в экспериментах зависимости среднемассовых размеров агломератов от скорости горения, давления, нормальных перегрузок и т.д. Для устранения этого противоречия в работе [148] модель карманов была усовершенствована. Было введено достаточно правдоподобное допущение о том, что не все исходные частицы алюминия до выхода на поверхность горения успевают расплавиться. Чем больше скорость горения, тем меньше максимальный размер частиц, достигающих температуры плавления при выходе на поверхность горения. Учет этого факта позволил получить в рамках карманного механизма агломерации зависимость среднемассового размера агломератов от скорости горения. Однако, в соответствии с этой моделью, для ГКС с мелкодисперсным алюминием, частицы которого всегда выходят на поверхность горения в расплавленном виде, среднемассовый размер агломератов должен определяться только распределением карманов по размерам и также не должен зависеть от скорости горения и от давления. Это противоречит экспериментальным данным, полученным для ГКС с ультрадисперсным алюминием ALEX [159].

3. Обнаруженное в работе [138] увеличение размеров агломератов с уменьшением размеров частиц ПХА (менее 30мкм) в ГКС также не укладывается ни в одну из модификаций модели карманов и требует, по-видимому, другого подхода к моделированию процесса агломерации.

4. Модель «карманов» не позволяет объяснить агломерацию алюминия при горении металлизированных баллистических систем, в которых отсутствуют какие-либо структурные ячейки. Для таких систем модель карманов просто теряет смысл. Следует отметить, что ГКС с ультрадисперсными частицами ПХА можно рассматривать как гомогенную конденсированную систему, для которой

механизм агломерации должен быть таким же, как и для металлизированных баллиститных систем. Таким образом, теория агломерации алюминия при горении ГКС должна иметь в качестве предела, соответствующего ультрадисперсному порошку ПХА, теорию агломерации при горении гомогенных, в частности баллиститных, конденсированных систем.

Были предприняты попытки усовершенствовать модель карманов с целью устранения указанных противоречий, например, учетом условий отрыва агломерата от поверхности горения. В работах [11,34] рассматривается модель отрыва, основанная на балансе сил, действующих на агломерат. С одной стороны на агломерат действует отрывающая сила, имеющая аэродинамическую природу, а с другой стороны его удерживают на поверхности горения связи с элементами каркасного слоя ГКС: углеродистого каркаса и спекшихся частиц алюминия.

В работах [64,65,66] рассматривается модель, совмещающая в себе карманный механизм слияния частиц алюминия в агломерат и условие отрыва агломерата от поверхности. Модель [64-66] учитывает в упрощенной постановке химические реакции, приводящие к разогреву агломерата и его воспламенению на поверхности горения. Предполагается, что отрыв агломерата от поверхности горения происходит сразу после его воспламенения, при этом до воспламенения агломерат может перекатываться по поверхности горения, сливаясь с другими агломератами. Это противоречит имеющимся экспериментальным данным, согласно которым агломерат может отрываться от поверхности горения как до, так и после своего воспламенения [11], более того, в ряде случаев наблюдаются агломераты, горящие на поверхности горения [37,180]. Следует также отметить, что наблюдения за поверхностью горения ГКС (в том числе киносъемка) не выявили агломератов, перекатывающихся вдоль поверхности; агломераты на поверхности горения малоподвижны и обычно совершают небольшие колебания, амплитуда которых не превышает их радиуса.

В работе [14] предпринята попытка расчета функции распределения агломератов по размерам из анализа функции распределения карманов в ГКС по размерам. Карманы рассчитываются методом, описанным в работе [13], который сводится к моделированию некоторой характерной ячейки внутри ГКС. К сожалению, в работе [14] не приведена подробная математическая модель и алгоритм расчета, что затрудняет ее анализ, кроме того, в работе не дана четкая математическая процедура выделения из случайной структуры ГКС отдельных карманов.

Достаточно подробная критика модели карманов, как основы теории агломерации, приведена в работе [198], в которой выявлены как логические, так и физические противоречия этой модели.

Следует также отметить, что предложенные ранее модели агломерации в основном носили корреляционный характер, т.к., фактически, устанавливали корреляцию между среднемассовыми размерами агломератов и некоторыми средними размерами дисперсных компонентов ГКС. Ни одна из ранее предложенных моделей не рассматривала процесс агломерации алюминия в динамике, когда конечный результат процесса может зависеть от длительности той или иной стадии.

Все это указывает на ограниченность существующих моделей агломерации, в первую очередь модели «карманов», и на необходимость построения статистической теории агломерации алюминия, рассматривающей процесс в динамике и учитывающей случайную структуру ГКС и процессы, происходящие при ее горении в к-фазе, каркасном слое и на поверхности горения.

Нестационарное горение ГКС

Нестационарное горение гетерогенных конденсированных смесей, в первую очередь, смесевых твердых ракетных топлив, существенно отличается от

нестационарного горения гомогенных конденсированных систем, например, баллиститных порохов. Это отличие связано, в основном, с неоднородной структурой ГКС, состоящих из дисперсных компонентов, например порошкообразного ПХА, скрепленных полимерным связующим.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал, выявляющий особенности нестационарного горения ГКС.

Обычно, при исследовании нестационарного горения ГКС основное внимание уделяется области высоких частот, которые существенно больше характерных частот сгорания структурных неоднородностей ГКС (например, частиц ПХА). В этих условиях гетерогенная структура ГКС проявляется слабо в виде некоторых среднестатистических параметров. Этим объясняется тот факт, что при моделировании, например, акустической неустойчивости в РДТТ с успехом используются одномерные модели горения гомогенных конденсированных систем.

Напротив, при низких частотах могут наблюдаться резонансные явления, связанные с совпадением внешней задающей частоты, например частоты колебаний давления, и частоты сгорания частиц окислителя в ГКС. Исследование нестационарного горения ГКС при низких частотах, соизмеримых с частотами сгорания структурных неоднородностей ГКС, позволяет получить достаточно подробную информацию о процессах, протекающих при стационарном и нестационарном горении ГКС, а также выявить роль гетерогенности системы в этих процессах. Более того, исследование низкочастотных колебаний различных параметров (давления, светимости пламени, концентрации химических соединений в газовой фазе и т.д.) при стационарном и нестационарном горении ГКС при низких частотах может дать новый инструмент диагностики процессов горения ГКС. Это говорит о фундаментальном значении теории нестационарного горения ГКС. Вместе с тем, теория нестационарного горения ГКС имеет большое прикладное значение, так как именно на ее базе строятся моде-

ли нестационарных процессов в энергетических установках на твердом топливе [4,5,8,55,96,132,133], используемые для анализа устойчивости работы РДТТ и расчета нестационарных процессов [52,60,131].

Анализ поверхности горения ГКС [142,143] показывает, что на ней имеются существенные неоднородности, связанные с неравномерным выгоранием дисперсного компонента (окислителя) и связующего. На это же указывают измерения температурного профиля [151,152] в газовой фазе у поверхности горения ГКС при стационарных условиях: наблюдаются значительные флуктуации температуры в зависимости от того в какой области (у поверхности ПХА или связующего) производится измерение.

При изменении условий горения, например давления, высота неоднородностей поверхности горения и их характер также изменяются [143]. Это свидетельствует о том, что неравномерность выгорания компонентов ГКС во многом зависит от условий горения.

В работе [57] исследовался спектр собственных колебаний (шумов) давления при горении ГКС в бомбе постоянного давления в стационарных условиях. Было установлено, что в спектре частот пульсаций давления существует основная частота, характеризующаяся наибольшей амплитудой. Отношение этой частоты к частоте сгорания частиц окислителя близко к единице в широком диапазоне давлений и размеров частиц окислителя. Киносъемка процесса горения ГКС, проведенная в работе [57], показала, что отток продуктов сгорания от горячей поверхности также имеет пульсирующий характер с частотой, совпадающей с частотой сгорания частиц окислителя.

В работе [59] исследовалось нестационарное горение ГКС при быстром сбросе давления. В опытах регистрировалось изменение давления и светимость пламени. По осциллограмме светимости определялась длительность переходного процесса. Опыты проводились для широкого диапазона размеров частиц ПХА (4μ-1600μ). Было установлено, что для мелких частиц, размер которых

соизмерим с толщиной прогретого слоя к-фазы ГКС, длительность переходного процесса в пределах точности эксперимента не зависит от размеров частиц. В этом диапазоне дисперсности частиц ПХА ГКС ведет себя при нестационарном горении как гомогенное топливо. Для крупных частиц окислителя с размерами, превышающими толщину прогретого слоя к-фазы, длительность переходного процесса пропорциональна (с коэффициентом 1.25) времени сгорания частиц, определенному по скорости горения ГКС при конечном давлении.

В работах [17,18] исследовался процесс горения ГКС при наложении постоянного или переменного электрического поля. Было установлено, что при наложении постоянного электрического поля происходит перестройка процесса горения и переход его на новый режим. Переходной процесс носит колебательный характер, при этом характерная частота колебаний пропорциональна «частоте сгорания» частиц окислителя [17]. Кроме этого, в процессе перехода с одного режима на другой наблюдалось возникновение крупных неоднородностей поверхности горения, которые исчезали после завершения переходного процесса. Размеры этих неоднородностей были соизмеримы с размерами крупных кристаллов ПХА. При наложении периодического электрического поля наблюдались резонансные эффекты, если частота внешнего электрического поля была порядка «частоты сгорания» частиц ПХА [18].

Обобщая эти данные, можно утверждать, что характерным масштабом времени для нестационарных процессов, протекающих у поверхности горения ГКС как при стационарном, так и при нестационарном горении является характерное время сгорания частиц дисперсных компонентов, а не время релаксации прогретого слоя к-фазы, как это имеет место для гомогенных конденсированных систем.

Эти данные и многие другие говорят о том, что горение ГКС даже в стационарных условиях происходит нестационарно не только в пределах малых участков поверхности горения, но и для образцов конечных размеров в целом.

Это означает, что эффекты нестационарного выгорания компонентов и отдельных участков поверхности горения ГКС должны учитываться даже в моделях стационарного горения ГКС.

С теоретической точки зрения, гетерогенность ГКС проявляется в том, что температурные поля в конденсированной и газовой фазах у поверхности горения являются существенно неоднородными и нестационарными, что ведет к неравномерному выгоранию различных участков поверхности горения. В результате этого поверхность горения ГКС всегда покрыта неоднородностями различной высоты и протяженности. Наиболее крупные неоднородности имеют масштаб, соизмеримый с размерами крупных частиц ПХА.

Существуют ряд теоретических работ [45,58,107,114,139], в которых с разных позиций рассматривается нестационарное горение ГКС, а также влияние неоднородности ГКС на этот процесс, однако, следует признать, что в отличие от теории нестационарного горения гомогенных конденсированных систем [55,96], теория нестационарного горения ГКС еще далека от завершения.

В работе [114] предложена модель нестационарного горения ГКС, являющаяся обобщением феноменологической теории нестационарного горения гомогенных систем. В этой модели предполагается, что массовая скорость горения зависит от давления и градиентов температуры у поверхности каждого компонента. Вместе с тем в этой модели не учитывается изменение поверхностей горения компонентов в процессе нестационарного горения, которое может существенно влиять на характер процесса.

В работе [45] рассматривается изменение поверхности горения компонентов в процессе нестационарного горения. При этом считается, что поверхность горения связующего в каждый момент плоская и постоянная, а поверхность горения частиц окислителя в каждый момент - сферическая. Исходя из статистического характера распределения частиц окислителя в объеме ГКС, найдена функция отклика суммарной площади поверхности горения частиц окислителя

при гармоническом изменении давления. Эта функция отклика (или аналогичные ей) может быть положена в основу линейных моделей нестационарного горения ГКС. В рамках этой модели в работе [47] рассмотрено влияние колебаний давления на собственные пульсации скорости горения.

Следует отметить также ряд работ [46,149,150,161], посвященных исследованию нестационарного горения более сложных ГКС, в частности металлизированных, горение которых сопровождается накоплением на поверхности горения металла, его плавлением, агломерацией и отрывом от поверхности. Следует отметить, что детальное моделирование нестационарного горения таких систем возможно только совместно с моделированием агломерации металла на поверхности горения.

Очевидно, логически замкнутая теория нестационарного (также как и стационарного) горения ГКС должна учитывать статистическую структуру ГКС, нестационарное горение компонентов, тепловое и химическое взаимодействие пламени отдельных компонентов и связанное с ним перераспределение тепловых потоков к поверхности горения, а также тепловое взаимодействие компонентов через конденсированную фазу [107]. Отметим, что температурное поле газового пламени ГКС также является существенно неоднородным, однако, в широком диапазоне частот его можно считать квазистационарным, зависящим только от мгновенного состояния и структуры поверхности горения [107].

Цель работы. Создание единого статистического подхода к описанию различных процессов, происходящих при горении гетерогенных конденсированных смесей с разупорядоченной структурой, начиная с моделирования самой структуры и заканчивая процессами, происходящими на поверхности горения и в газовой фазе, а также установление связи между внутренней структурой ГКС и процессами, происходящими при ее горении.

Основные задачи исследования. В работе рассмотрены основные задачи, возникающие при моделировании процессов горения ГКС и их практическом

применении, такие как:

1. Моделирование методами статистической физики внутренней структуры гетерогенных конденсированных смесей, содержащих дисперсные компоненты с различными распределениями частиц по размерам, определение основных статистических характеристик, описывающих внутреннюю структуру ГКС.
2. Моделирование стационарного процесса горения ГКС с учетом статистической структуры его поверхности горения, разработка статистической модели стационарного горения ГКС.
3. Разработка статистической теории агломерации алюминия при горении металлизированных ГКС, учитывающей их статистическую структуру и описывающей многостадийный процесс агломерации алюминия в динамике.
4. Разработка феноменологических моделей нестационарного горения слоевых конденсированных систем и ГКС, учитывающих нестационарное горение отдельных компонентов и инерционность структуры поверхности горения.
5. Исследование очагового распространения реакции в ГКС с конденсированными продуктами сгорания; возникновения бифуркаций при потере устойчивости различных режимов распространения реакции. Исследование роли тепловых процессов в к-фазе и микрогетерогенности ГКС в процессе горения ГКС.

Научная новизна работы. В диссертации получены следующие новые результаты:

1. Создано новое научное направление: статистическое моделирование структуры и процессов горения гетерогенных конденсированных смесей, в основе которого лежат методы статистической физики и теории случайных процессов, позволяющее с единых статистических позиций ис-

следовать процессы, происходящие при горении ГКС, и влияние структуры ГКС на особенности протекания различных стадий процесса горения.

2. Разработан новый эффективный метод моделирования структуры высоконаполненных композитов, в том числе, гетерогенных конденсированных смесей, содержащих дисперсные компоненты, не имеющий ограничений по объемной концентрации и спектру размеров дисперсных компонентов. Исследована внутренняя структура ГКС, показано, что контактирующие частицы в ГКС образуют кластеры, размеры которых экспоненциально растут с ростом объемной концентрации частиц и при достижении объемной концентрации 0.15-0.17 в смеси возникает перколяционный кластер, пронизывающий всю систему. Показано, что кластеры контактирующих частиц в ГКС имеют фракталоподобную структуру с фрактальной размерностью 1.8-2.0 в зависимости от соотношения размеров частиц разных фракций.
3. Разработан новый метод моделирования стационарного горения ГКС, учитывающий статистическую структуру поверхности горения и основанный на анализе иерархической системы «вложенных псевдотоплив и псевдосвязующих».
4. Впервые разработана динамическая теория агломерации алюминия при горении металлизированных ГКС, описывающая процесс в динамике от прогрева исходных частиц алюминия в к-фазе ГКС до отрыва агломератов от поверхности горения. Получено новое интегральное уравнение, описывающее агломерацию алюминия, найдены его точные решения.
5. Впервые разработан метод прямого численного моделирования агломерации алюминия при горении ГКС, основанный на методе Монте-Карло, позволяющий описывать эволюцию отдельных частиц алюминия и их агломератов во времени. Показано, что для любой ГКС имеется некоторый

спектр размеров частиц дисперсных компонентов, для которого средне-массовые размеры агломератов будут минимальными.

6. Разработана феноменологическая теория нестационарного горения без-металльных ГКС. Показано, что для крупнодисперсных частиц окислителя нестационарное горение связано не с тепловой инерционностью к-фазы, а с перестройкой структуры поверхности горения и, соответственно, газового пламени. Установлено, что для крупнодисперсных частиц окислителя переходной процесс горения при ступенчатом изменении давления является автомодельным.
7. Разработана модель очагового распространения реакции в ГКС. Впервые показано, что «аррениусовская» зависимость между макроскопической скоростью горения ГКС и адиабатической температурой системы может возникать даже в том случае, если в микрокинетике процесса аррениусовская зависимость отсутствует. Показано, что при очаговом распространении реакции в ГКС имеется стационарный режим и множество нестационарных режимов горения, причем переход между режимами всегда происходит в виде бифуркации удвоения периода.

Практическая ценность. Разработанные в диссертации теоретические модели и программы расчета используются при проектировании энергетических установок в ФГУП «Московский институт теплотехники» (см. Приложение).

Апробация работы. Результаты работы докладывались на всесоюзных, всероссийских и международных конференциях, семинарах и симпозиумах: Московский семинар по горению (ИПМ РАН, Москва, 2002, 2003); IX Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву (Суздаль, 1989); III Всесоюзная школа-семинар по макроскопической кинетике, химической и магнитной газодинамике, (Красноярск, 1989); Международная школа-семинар «Реофизика и теплофизика неравновесных систем» (Минск, 1991); IV International Seminar on Flame Structure (Новосибирск, 1992); X Симпозиум по горению и взрыву (Черного-

ловка, 1992); Seventh International Conference on Numerical Combustion (Йорк, Великобритания, 1998); Forth International Conference on Greenhouse Gas Control Technology – GHGT-4 (Интерлакен, Швейцария, 1998); III Международная школа-семинар «Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем» (Санкт-Петербург, 2000); XII Международный симпозиум по горению и взрыву (Черноголовка, 2000); Second European Conference on Launcher Technology “Space Solid Propulsion” (Рим, Италия, 2000); Combustion Symposium of ISCI (Иерусалим, Израиль, 2002); The Ninth International Workshop on Combustion and Propulsion (9-IWCP) “Novel Energetic Materials and Application” (Леричи, Италия, 2003); The Tenth International Workshop on Combustion and Propulsion (10-IWCP) “In-Space Propulsion” (Леричи, Италия, 2003); European Combustion Meeting ECM-2003 (Орлеан, Франция, 2003) и ряде других.

Публикации. По теме диссертации автором опубликовано более 40 работ [4-8,102-111,132-134,184-195 и др.] (из них около 30 без соавторов), получено 13 авторских свидетельств и один патент на изобретения, часть из которых внедрена.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 314 страниц машинописного текста, 88 рисунков, 4 таблицы и одно приложение. Список литературы включает 204 наименования. Общий объем работы 422 страницы.

Краткое описание работы. В работе рассматривается горение гетерогенных конденсированных смесей, в первую очередь, смесевых твердых ракетных топлив, состоящих из порошкообразных компонентов, соединенных полимерным связующим, и имеющих случайную структуру.

В первой главе разрабатывается метод моделирования внутренней структуры ГКС, содержащей дисперсные компоненты, основанный на модифицированном методе молекулярной динамики. Дается физическое обоснование этого

метода, и приведены результаты демонстрационных расчетов, показывающих возможности созданного метода. Проводится анализ задачи в рамках традиционного для статистической физики описания с помощью системы зацепляющихся уравнений, аналогичных известной системе ББГКИ. Найдено приближенное аналитическое решение этих уравнений и проведено сравнение корреляционной функции, полученной численно с помощью разработанного метода и аналитически решением системы уравнений. С помощью предложенного метода исследуется внутренняя структура ГКС с моно- и бидисперсными компонентами. Анализируются кластеры контактирующих частиц, исследуется их структура, координационные числа частиц в кластера, парные корреляционные функции.

Во второй главе разрабатывается статистическая модель стационарного горения ГКС, учитывающая случайную структуру поверхности горения. В рамках иерархического подхода, аналогичного спектральной теории турбулентности, рассматривается система «вложенных псевдотоплив и псевдосвязующих», взаимодействующих между собой через газовое пламя. Получена система обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих такую иерархическую систему, решением которой является структура газового пламени и скорость горения ГКС как макроскопической системы. Проведено численное моделирование стационарного горения безметаллических ГКС, результаты расчетов сравниваются с известными экспериментальными данными.

В третьей главе разрабатывается статистическая теория агломерации алюминия при горении ГКС. Обосновываются два основных механизма отрыва частиц от поверхности горения: аэродинамический и столкновительный. В рамках развитых представлений получено интегральное уравнение, описывающее агломерацию алюминия. Найдены точные решения этого уравнения для монодисперсных и полидисперсных частиц алюминия. Проведено подробное исследование условий отрыва агломератов от поверхности горения, с уче-

том ее статистической структуры. Предложен и обоснован метод прямого численного моделирования агломерации алюминия, основанный на методе Монте-Карло. Проведено численное моделирование агломерации алюминия методом Монте-Карло, исследованы спектры агломератов, образующихся в разных условиях. Показано, что для любой ГКС имеется некоторый спектр размеров частиц окислителя, для которого среднемассовые размеры образующихся агломератов оказываются минимальными. Проведено сравнение результатов моделирования с известными экспериментальными данными.

В четвертой главе разрабатываются модели нестационарного горения ГКС, учитывающие как инерционность прогретого слоя в к-фазе, так и инерционность структуры поверхности горения. Как обычно, в теории нестационарного горения, здесь принимается, что газовое пламя является безынерционным, но в каждый момент времени определяется мгновенной структурой поверхности горения. В рамках этой модели рассматривается горение слоевых конденсированных систем («сэндвичей») при параллельном и последовательном горении компонентов. Предложен метод моделирования переходного процесса при резком изменении параметров системы, используя функцию отклика скорости горения на изменение этого параметра. Проведено численное моделирование структуры поверхности горения компонентов и массовой скорости горения слоевых систем в нестационарных условиях (при ступенчатом изменении давления или свойств слоев). Разработана феноменологическая модель нестационарного горения ГКС со случайной структурой. Исследован предельный случай таких ГКС, когда толщина прогретого слоя в к-фазе существенно меньше размеров частиц дисперсных компонентов ГКС. Исследован переходной процесс горения такой системы при ступенчатом изменении давления. Показано, что время переходного процесса пропорционально времени сгорания частиц дисперсных компонентов.

В пятой главе исследовано очаговое распространение реакции в ГКС, со-

стоящей из химически активных частиц, распределенных в инертном теплопроводящем связующем. Подробно исследован случай, когда расстояние между частицами существенно превышает их размеры и как предельный случай – точечных источников энергосвечения, распределенных в инертном связующем. Подробно анализируется процесс распространения реакции в системе точечных очагов, имеющих температуру воспламенения. Исследовано стационарное и нестационарное распространение горения в такой системе для одномерного случая. Анализируется устойчивость стационарного горения такой системы, а также переходы от стационарного горения к нестационарному и между различными нестационарными режимами. Исследована роль тепловой инерционности связующего в макрокинетических закономерностях горения такой системы.

Благодарности. Автор благодарит научных консультантов д.ф.-м.н. Ассовского И.Г. и д.ф.-м.н., профессора Гремякина В.М. за критические замечания и полезные советы.

Автор благодарит также д.т.н., профессора Шишкова А.А., Бобовича А.Б. и многих др. сотрудников ФГУП «Московский институт теплотехники» за полезные дискуссии, связанные с практическими приложениями задач, исследованных в этой работе.

1. СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ

С математической точки зрения моделирование структуры ГКС сводится к случайному размещению в пространстве непересекающихся твердых (в простейшем случае сферических) частиц с заданной дисперсностью и объемной концентрацией [13,30,42,109,118,165,189].

1.1.Случайное размещение частиц в пространстве

Задача случайного размещения в пространстве твердых сфер (или твердых дисков на плоскости), имеющих заданное распределение диаметров, имеет не только прикладное, но и фундаментальное значение, так как встречается во многих разделах науки. Задача относится к разряду комбинаторных, исследуемых методами статистической геометрии [3,62,117,160,166,196,199,201].

Аналитическое решение этой задачи, даже в простейшем случае, отсутствует, поэтому основным методом исследования остается компьютерное моделирование. Однако, и в этом случае не существует общего метода размещения в пространстве частиц, имеющих произвольное заданное распределение диаметров. Прямое решение этой задачи методом перебора даже для небольшого числа частиц занимает недопустимо большое время и очень часто не приводит к конечному результату.

Основная трудность заключается в том, что размещенные частицы не должны пересекаться.

В настоящее время известны и достаточно подробно исследованы такие методы размещения частиц в пространстве, как "точечный процесс твердых оболочек", "точечный процесс Гиббса", "модель Штраусса", "пространственный процесс рождения и гибели" и др. [3,62,173,196,199,201]. Однако, область применения этих методов очень ограничена, так как они обладают слабой схо-

димостью при больших объемных плотностях заполнения пространства, близких к максимальным, и требуют больших затрат времени на расчет одного варианта.

Наибольшие трудности возникают при размещении в пространстве частиц, имеющих широкий спектр размеров. Перечисленные выше методы очень часто приводят к тому, что распределение по размерам уже размещенных частиц отличается от распределения исходных частиц.

Предложенный в работе [109] метод размещения частиц в пространстве (дисков на плоскости) не зависит от распределения исходных частиц по размерам и от объемной плотности их размещения в пространстве, имеет хорошую сходимость, позволяющую исследовать системы с объемными плотностями заполнения, близкими к максимальным, и является, по-видимому, наиболее общим методом решения подобных задач.

1.1.1. Физическая модель и компьютерная реализация

Отвлекаясь от реальной исследуемой системы, рассмотрим следующую модельную физическую задачу.

Имеется система N сферических частиц с известными радиусами r_i ($i=1,...,N$). Будем считать, что частицы могут свободно двигаться, сближаться на расстояния, меньшие, чем сумма их радиусов и между ними действует сила отталкивания, обращаясь в нуль для непересекающихся частиц. Это позволяет заменить систему сферических частиц системой точечных частиц, совпадающих с центрами соответствующих сфер.

Таким образом, будем рассматривать систему, состоящую из N точечных частиц, между которыми действуют отталкивающие силы. Силы считаются центральными, парными и для двух точечных частиц i и j , соответствующих сферам с радиусами r_i и r_j , сила определяется следующими соотношениями

$$\mathbf{F}_{ij} = \frac{(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} F_{ij}$$

$$F_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} F_0, & \text{при } r_{ij} < r_i + r_j \\ 0, & \text{при } r_{ij} \geq r_i + r_j \end{cases}$$

где \mathbf{x}_i - радиус-вектор i - той частицы; $r_{ij} = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|$ - расстояние между центрами сфер, $F_0(r_{ij})$ - некоторая функция, о выборе которой будет сказано далее.

Движение частиц в такой системе может быть исследовано численно методом молекулярной динамики [23,71]. Частицы системы находятся в непрерывном, хаотическом движении. Для того, чтобы этот процесс можно было использовать для случайного размещения сфер в пространстве, необходимо «заморозить» систему в некоторый момент, т.е. прекратить расчет, зафиксировав координаты частиц. Такой метод можно назвать «молекулярно динамическим точечным процессом» и он может рассматриваться как молекулярно динамический вариант «точечного процесса Гиббса» [3,62,173,196,199,201]. Эти процессы соотносятся между собой так же, как метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло в статистической физике [23]. Очевидно, в «замороженном» состоянии системы некоторые сферические частицы будут пересекаться и потребуются дополнительные, достаточно сложные процедуры, например процедура прореживания, для того, чтобы получить систему непересекающихся, случайно размещенных частиц.

Эта трудность проявляется тем сильнее, чем ближе объемная плотность заполнения системы к максимально возможной.

Чтобы устранить ее будем считать, что на частицу действует вязкая сила, равная $(-\mu \mathbf{v})$, где \mathbf{v} - скорость частицы, μ - коэффициент пропорциональности (вязкость).

За счет действия вязкой силы свободные (непересекающиеся) частицы с

течением времени будут останавливаться и при достаточно большом значении коэффициента μ система очень быстро должна прийти в состояние равновесия, в котором все частицы неподвижны и не пересекаются. Это состояние и будем считать случайным размещением твердых сферических частиц в пространстве. Если в системе имеются хотя бы две пересекающиеся частицы, они будут разлетаться за счет отталкивающей силы.

Динамика такой системы описывается системой уравнений

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{x}_i}{dt^2} = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij} - \mu \mathbf{v}_i$$

где m_i - масса i -той частицы, t - время.

Приведенное уравнение описывает динамику вязкой суспензии, состоящей из системы частиц, между которыми действуют отталкивающие силы.

В общем случае реализация этого метода ничем не отличается от метода молекулярной динамики.

В уравнение динамики системы входит ряд неопределенных параметров и функций (μ, m_i, F_0). Эти параметры несущественны с точки зрения решаемой задачи случайного размещения частиц в пространстве, но весьма существенны с точки зрения реализации и сходимости метода расчета.

Учитывая, что в данной задаче нас интересует конечное стационарное распределение частиц в пространстве и совершенно не интересует, как происходил процесс релаксации системы к этому состоянию, можно существенно упростить модель.

Увеличение вязкости системы μ приводит к ускорению процесса релаксации системы к равновесному состоянию, поэтому в расчетах величина μ должна выбираться достаточно большой, чтобы инерционный член в левой части уравнения не играл сколько-нибудь существенной роли. Это позволяет пренебречь инерционным членом и записать уравнение эволюции системы в

виде

$$\mathbf{v}_i = \frac{1}{\mu} \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}$$

Легко видеть, что при соответствующем определении параметра F_0 можно принять $\mu = 1$.

В дальнейшем ограничимся случаем $F_0 = \text{const}$. Заметим, что, задавая функцию F_0 , зависящей от расстояния между частицами и от их радиусов, например возрастающей с уменьшением расстояния между центрами частиц, можно добиться некоторого ускорения сходимости процесса к равновесному состоянию за счет более быстрого разлета пересекающихся частиц, однако, как показывают расчеты, выигрыш от этого минимальный и не оправдывает усложнение модели.

Таким образом, уравнение эволюции запишем в виде

$$\mathbf{v}_i = F_0 \sum_{j \neq i} \frac{(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \Delta_{ij}$$

где

$$\Delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если } r_{ij} < r_i + r_j \\ 0, & \text{если } r_{ij} \geq r_i + r_j \end{cases} \quad (1.1)$$

Так как в решаемой задаче зависимость координат частиц от времени в процессе эволюции не представляет интереса, можно переопределить масштаб времени, приняв $F_0 = 1$.

Таким образом, окончательно, уравнение эволюции системы твердых сфер в рассматриваемой модельной задаче имеет вид

$$\frac{d \mathbf{x}_i}{dt} = \sum_{j \neq i} \frac{(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \Delta_{ij} \quad (1.2)$$

Это уравнение не содержит никаких несущественных параметров, описывающих частицы или вязкую среду и соответствует геометрической задаче

размещения твердых сфер в пространстве.

Решение уравнений (1.2) сходится к состоянию, в котором правая часть для всех i равна нулю. В этом состоянии система может находиться неограниченно долго, если отсутствуют внешние возмущения. Такое состояние является равновесным.

Таким образом, описанный процесс может быть использован для случайного размещения частиц в пространстве. Предлагаемый метод будем называть методом «вязкой суспензии» или, по аналогии с другими процессами размещения твердых сфер в пространстве [3,62,173,196,199,201], «точечным процессом вязкой суспензии».

Система уравнений (1.2) описывает регулярную динамику системы твердых сфер и не содержит в себе элементов случайности. Случайный характер равновесного распределения твердых частиц в пространстве определяется случайными начальными условиями. Начальные условия задаются по определенному алгоритму с помощью датчика случайных чисел, который определяет начальные координаты каждой частицы.

В зависимости от решаемой задачи, т.е. от того, какая система моделируется, начальные условия могут отличаться. Соответственно будет отличаться и алгоритм случайного начального размещения частиц. Можно, например, моделировать систему, в которой вероятность контактов между частицами конечная, а можно моделировать систему, (далекую от плотной упаковки), в которой частицы равномерно распределены в заданном объеме так, что контакты между ними будут маловероятны. Однако, такая система не соответствует реальным ГКС, в которых существует достаточно большая доля контактирующих частиц [35,41]. Например, в ГКС, способных к самостоятельному горению, именно контакты между дисперсными компонентами, обеспечивают начальные условия для агломерации и химического реагирования веществ, первоначально находившихся в конденсированном состоянии.

Известно [35], что в зависимости от способа приготовления металлизированных ГКС можно получить различное распределение частиц алюминия в пространстве между частицами ПХА. При обычном механическом перемешивании компонентов во вращающемся барабане (что соответствует реальному технологическому процессу) получается ГКС с существенно неравномерным распределением алюминия по объему связующего, при этом, имеется достаточно большое число частиц алюминия, расположенных вдоль поверхности частиц ПХА. Напротив, при изготовлении ГКС методом «желатинизации» [35], когда алюминий и окислитель вводят в предварительно приготовленный раствор горючего в дихлорэтаноле и после тщательного перемешивания испаряют растворитель, образуется весьма однородная масса, в которой горючее тонким слоем обволакивает частицы алюминия и ПХА. В этой смеси алюминий достаточно равномерно распределен по объему связующего между частицами ПХА. Как показывает опыт [35], такая система при прочих равных условиях имеет более высокую скорость горения и значительно меньшую степень агломерации алюминия по сравнению с системами, полученными простым механическим перемешиванием.

Для обеспечения ненулевой вероятности контактов между частицами в настоящей работе в качестве начального условия использовалось независимое случайное размещение всех частиц системы. Это означает, что центры частиц случайным образом и независимо размещаются в заданной области пространства и далее система эволюционирует к равновесному состоянию в соответствии с уравнениями (1.2). Таким образом, состав системы в процессе случайного размещения не изменяется. Это означает, что в отличие, например, от точечного процесса твердых оболочек, в котором распределение диаметров частиц, размещенных в пространстве, может отличаться от распределения диаметров исходных частиц за счет того, что частицы постоянно помещаются в систему и изымаются из нее, если они пересекаются с какими-либо другими частицами

системы [3,62,173,196,199,201], в методе вязкой суспензии можно заранее сформировать систему частиц с заданными характеристиками, которая затем случайным образом будет размещена в пространстве. При этом, можно надеяться, что если имеется хотя бы одно состояние системы, в котором частицы не пересекаются, система рано или поздно его достигнет. К сожалению, строгое математическое доказательство этого утверждения в настоящее время отсутствует, однако многочисленные расчеты, проведенные для разных систем вплоть до объемных плотностей заполнения пространства равных 0.95 от максимально возможной для данной системы (если оно было известно), не обнаружили каких-либо аттракторов, не совпадающих с равновесным состоянием системы.

Рассмотрим особенности компьютерной реализации метода вязкой суспензии, основанного на численном решении системы уравнений (1.2).

В основном реализация метода вязкой суспензии аналогична реализации метода молекулярной динамики в статистической физике, однако, она имеет и ряд особенностей.

Во-первых, нет необходимости применять расчетные схемы высокого порядка для решения уравнений (1.2), которыми приходится пользоваться в методе молекулярной динамики вследствие неустойчивости («разбегания») фазовых траекторий. В данном случае достаточно использовать простую схему интегрирования $\mathbf{x}_i(t + \delta t) = \mathbf{x}_i(t) + \mathbf{v}_i \delta t$, где δt - шаг интегрирования по времени, \mathbf{v}_i - правые части уравнений (1.2). Шаг интегрирования можно выбирать достаточно большим, например $\delta t = 0.01$, не опасаясь неустойчивости расчетной схемы. При этом, однако, следует иметь в виду, что численный метод имеет инерционность, равную элементарному шагу расчета и смещение пересекающихся частиц за один шаг будет порядка δt . Это следует учитывать при расчете координационного числа системы (числа контактов частиц), а также при расчете состояний, близких к плотным упаковкам. В первом случае необходимо иметь в виду, что в стационарном состоянии системы будут отсутствовать

контактирующие (в строгом смысле) частицы, а во втором случае выбор большого шага интегрирования приводит к тому, что потенциально достижимая плотность упаковки оказывается несколько меньше теоретически возможной, соответствующей $\delta t = 0$.

Расчет процесса заключается в переборе всех частиц системы на данном шаге и вычислении новых координат частиц. При вычислении правых частей уравнений (1.2) для каждой частицы производится перебор остальных частиц системы. При простом переборе всех частиц системы для определения силы, действующей на данную частицу, время расчета растет пропорционально квадрату числа частиц в системе и даже при небольших плотностях заполнения расчет системы может длиться недопустимо долго. Для сокращения времени расчета, следует перебирать только ближайших соседей данной частицы. Для этого вся расчетная область разбивалась на ячейки с размером, равным диаметру самой крупной частицы. Это позволило при расчете силы, действующей на данную частицу, принимать во внимание только те частицы, которые находились в 27 ближайших ячейках для пространственной задачи или в 9 ближайших ячейках для плоского случая. Программная реализация этого алгоритма заключалась в следующем: список всех частиц структурировался таким образом, что частицы, находящиеся в данной ячейке можно было находить без дополнительных проверок. При расчете перемещения частицы на каждом шаге проверялось: перешла она в другую ячейку или нет; если перешла, то список частиц корректировался.

В качестве граничных условий в методе вязкой суспензии, как и в методе молекулярной динамики, используются либо периодические условия, либо считается, что объем, в котором размещаются частицы, ограничен твердыми, непроницаемыми стенками.

Как и в методе молекулярной динамики, основным ограничением служит продолжительность расчета одного варианта, которая связана с числом частиц

в системе и, следовательно, с максимальными размерами расчетной области. В проведенных исследованиях размер области выбирался вплоть до 40X40X40 для размещения сфер в пространстве и 25X25 для размещения дисков на плоскости. Здесь размеры приведены в относительных единицах; в качестве масштаба взят средний диаметр частиц. Заметим, что для плоской задачи разумное время расчета сохраняется даже для размеров расчетной области порядка 200X200.

1.1.2. Иллюстрация «метода вязкой суспензии»

Рассмотрим некоторые результаты расчетов, иллюстрирующие возможности метода вязкой суспензии.

Так как задача размещения твердых частиц является геометрической, будем рассматривать ее в безразмерном виде: все размеры отнесем к некоторому геометрическому масштабу, в качестве которого будем обычно выбирать диаметр какой-либо характерной частицы. В расчетах в качестве граничных условий будем использовать твердые, непроницаемые стенки.

В начале каждого расчета проводилось случайное начальное размещения частиц в расчетной области. Это размещение заканчивалось, как только достигались заданные значения объемных концентраций частиц разного типа. Расчет заканчивался, когда правые части всех уравнений (1.2) обращались в ноль.

Для наглядности исследуем плоскую задачу размещению твердых дисков на плоскости.

1.1.2.1. Монодисперсная система частиц

Рассмотрим систему одинаковых дисков единичного диаметра.

Единственным переменным параметром, определяющим состояние систе-

мы, является объемная плотность заполнения ρ (объемная концентрация частиц), которую определим как отношение объема всех частиц к объему заполняемой области. Очевидно, $\rho \leq \rho_{\max}$, где $\rho_{\max} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}}$ - максимально возможная плотность заполнения, соответствующая плотной упаковке одинаковых дисков на плоскости.

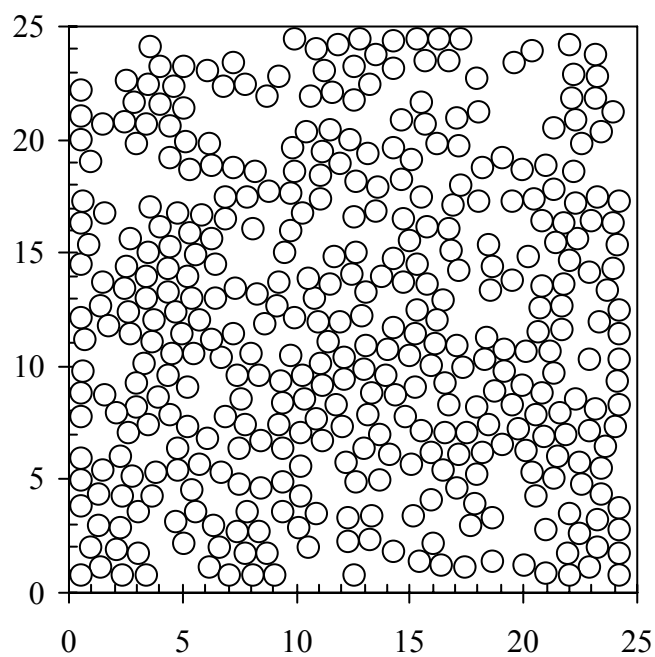
На рис. 1.1a-d показаны варианты случайного размещения твердых дисков внутри квадратной области 25X25 при разных объемных концентрациях частиц. Считается, что пространство между частицами заполнено непрерывным связующим, что обеспечивает прочность системы при любых объемных концентрациях частиц.

Рис.1.1 показывают, как возникает упорядоченное расположение частиц по мере возрастания их объемной плотности в рассматриваемой области. При $\rho < 0.5$ регулярные структуры, образованные частицами, не наблюдаются: частицы в объеме распределены хаотически. При $\rho = 0.5$ уже наблюдается достаточно большое число кластеров контактирующих частиц, в которых частицы образуют упорядоченную гексагональную структуру, характерную для плотной упаковки.

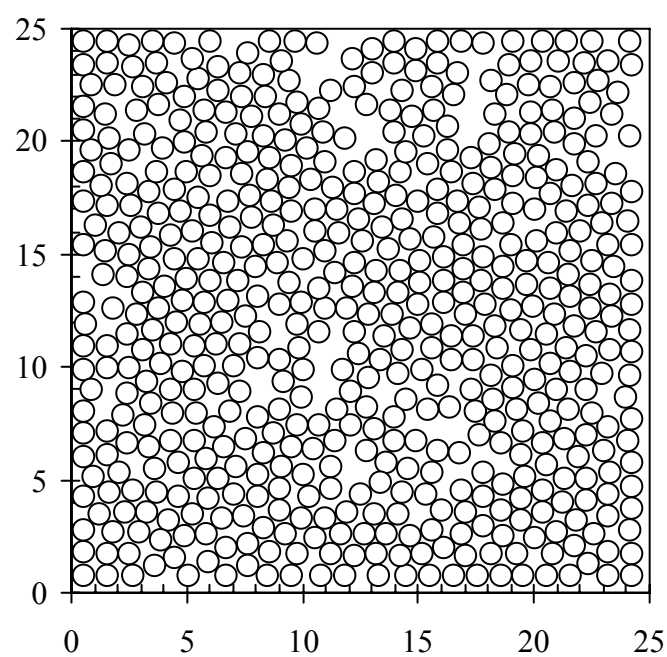
Дальнейший рост объемной плотности ρ приводит к увеличению числа частиц, объединенных в упорядоченные структуры, близкие к гексагональным.

При $\rho = 0.8$ полученная структура напоминает разрозненные элементы кристаллической решетки, окруженные областями с аморфной структурой. При $\rho \geq 0.84$ система состоит из отдельных областей плотно упакованных частиц, разделенных тонкими переходными зонами. Тем не менее, даже при этой плотности в системе имеются небольшие области аморфной структуры.

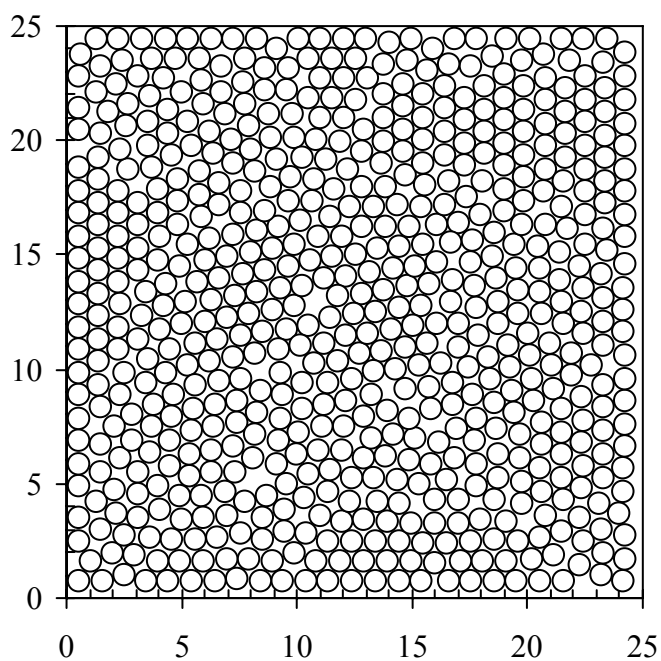
Таким образом, мы видим, что появление регулярной структуры в системе твердых дисков не связано с определенным механизмом взаимодействия частиц, а является чисто геометрическим свойством системы.



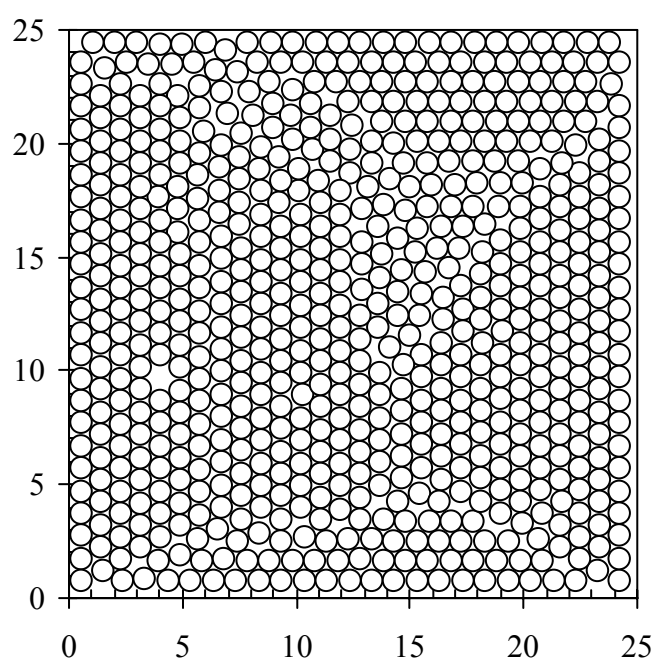
a



b



c



d

Рис.1.1. Размещение жестких дисков на плоскости
методом вязкой суспензии для разных объемных плотностей
заполнения: a – 0.5; b – 0.7; c – 0.8; d – 0.84

Одной из наиболее важных характеристик системы частиц является парная корреляционная функция $g(r)$, которая определяется как

$$g(r) = \frac{dN(r, dr)}{4\pi r^2 n dr} \quad (1.3)$$

для пространственной задачи и

$$g(r) = \frac{dN(r, dr)}{2\pi r n dr} \quad (1.4)$$

для плоской задачи, где $dN(r, dr)$ - число частиц в шаровом (круговом) слое $[r, r+dr]$, усредненное по всем частицам, выбранным в качестве центра шарового (кругового) слоя; n - среднее число частиц в единице объема пространства.

Парная корреляционная функция является одной из наиболее общих статистических характеристик системы твердых частиц, независимо от области применения (см., например, [14,71]). Для периодических структур корреляции на бесконечности не затухают, а также имеют периодический характер. Если парная корреляционная функция с ростом расстояния r стремится к единице, распределение частиц является случайным. Это иллюстрируют проведенные расчеты парной корреляционной функции.

Так как реальный расчетный объем имеет ограниченные размеры, для каждой частицы определялось минимальное расстояние до границ объема и вклад данной частицы в $dN(r, dr)$ определялся для всех r , меньших этого расстояния. Это позволяет избежать искажений функции $g(r)$ за счет краевых эффектов. При расчете $dN(r, dr)$ и корреляционной функции принималось $dr = 0.1$.

На рис.1.2 приведены парные корреляционные функции системы одинаковых дисков, единичного диаметра, для нескольких плотностей заполнения прямоугольной области. При малых плотностях заполнения $\rho \leq 0.7$ корреляционная функция быстро затухает и уже на расстоянии порядка 3-4 диаметров частиц она близка к единице. С увеличением плотности заполнения радиус корреляции растет, и затухание корреляционной функции становится более сла-

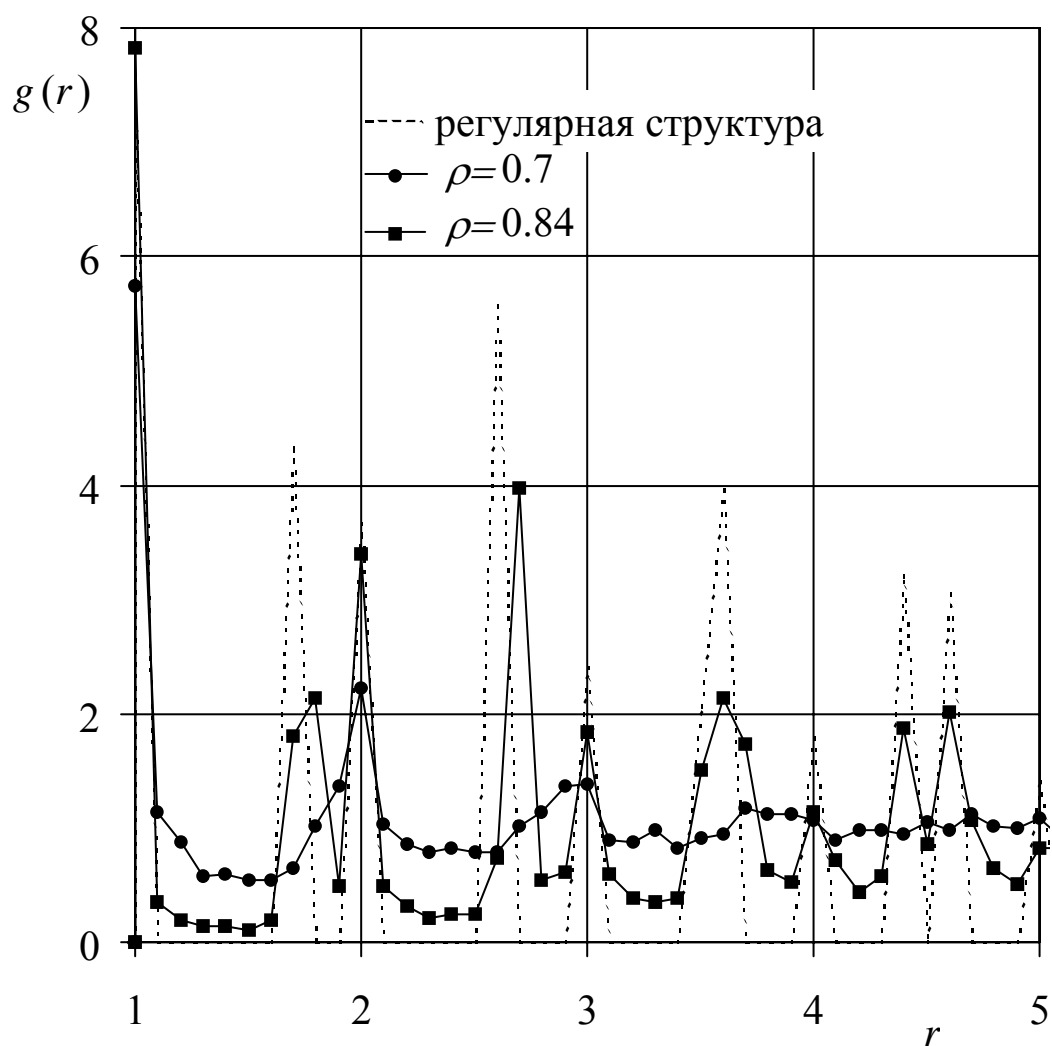


Рис.1.2. Парная корреляционная функция системы жестких дисков

бым. При высоких плотностях заполнения $\rho > 0.84$ корреляционная функция практически не затухает, что отражает возникновение регулярной структуры, имеющей бесконечный радиус корреляции. Для сравнения на рис.1.2 приведена теоретическая парная корреляционная функция (пунктирная линия) для плотной упаковки одинаковых дисков на плоскости, полученная с той же дискретностью по радиусу. Видно, что уже при $\rho = 0.84$ парная корреляционная функция повторяет все характерные особенности корреляционной функции для плотной упаковки.

С увеличением объемной плотности заполнения пространства частицами растет время, требуемое для расчета одного варианта (время релаксации системы к равновесному состоянию). Как показал анализ, время расчета имеет сильную нелинейную зависимость от ρ .

По мере увеличения плотности заполнения уменьшается свободный объем пространства, в пределах которого возможно движение частиц в процессе установления равновесия. Чем ближе система к плотной упаковке, тем меньше свободное пространство, и тем больше времени в среднем требуется системе для установления равновесия.

Введем параметр $\zeta = \rho_{\max} - \rho$, который назовем подвижностью частиц. Этот параметр характеризует возможность взаимного перемещения частиц без их пересечения. Чем выше подвижность ζ , тем дальше система частиц находится от плотной упаковки и тем меньше времени в среднем ей требуется для установления равновесия. Хотя аналогия рассматриваемой геометрической системы и термодинамики в значительной степени условна, введем понятие “геометрической температуры” системы твердых частиц, которую естественно определить, как монотонную функцию подвижности $T = f(\rho_{\max} - \rho)$, причем, $f(\zeta \leq 0) = 0$. При нулевой “геометрической температуре” подвижность частиц в системе равна нулю и система никогда не сможет прийти в равновесное со-

стояние; с увеличением “температуры” подвижность частиц увеличивается, что позволяет им быстрее найти равновесное состояние. Таким образом, как и в термодинамике, с ростом «температуры» процесс установления равновесного состояния ускоряется.

На рис.1.3 приведена зависимость времени релаксации τ к равновесному состоянию от параметра $(\rho_{\max} - \rho)^{-1}$, для системы твердых дисков, описываемой уравнениями (1.1), (1.2). Время измерялось в шагах; в качестве шага выбран цикл расчета перемещения всех частиц за время δt .

Зависимость времени релаксации системы от “температуры” может быть приближенно представлена в виде аррениусовской зависимости, хорошо известной из кинетической теории $\tau = A \exp(B/T)$, где A и B - некоторые коэффициенты, не зависящие от типа компьютера и слабо зависящие от алгоритма расчета и его компьютерной реализации. При малой подвижности частиц зависимость температуры от подвижности может быть представлена в виде степенной функции: $T = (\rho_{\max} - \rho)^n$, где $n > 1$.

На рис.1.3 сплошной линией показана функция

$$\tau = 160 \exp(0.022/(\rho_{\max} - \rho)^2) \quad (1.5)$$

которая удовлетворительно описывает “экспериментальную” зависимость в области малой подвижности частиц $(\rho_{\max} - \rho) \leq 0.25$.

Таким образом, следует признать, что достигнуть равновесного состояния при плотной упаковке частиц методом вязкой суспензии за конечное время невозможно. Этот результат, по-видимому, является фундаментальным, а не только свойством метода вязкой суспензии.

Это позволяет сформулировать следующее утверждение: каким бы ни был алгоритм размещения частиц в пространстве, для достижения равновесного состояния при плотной упаковке частиц требуется бесконечное время.

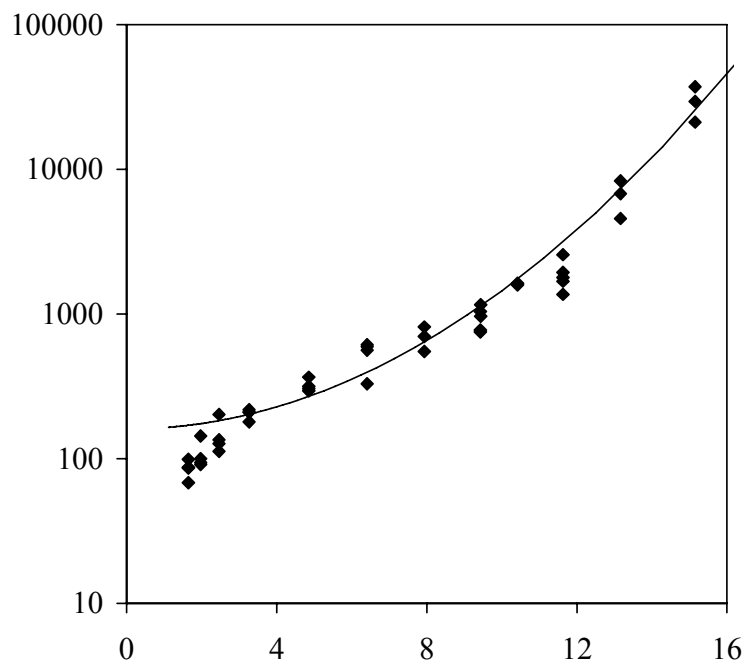


Рис.1.3. Безразмерное время релаксации системы жестких дисков к равновесному состоянию в зависимости от объемной концентрации

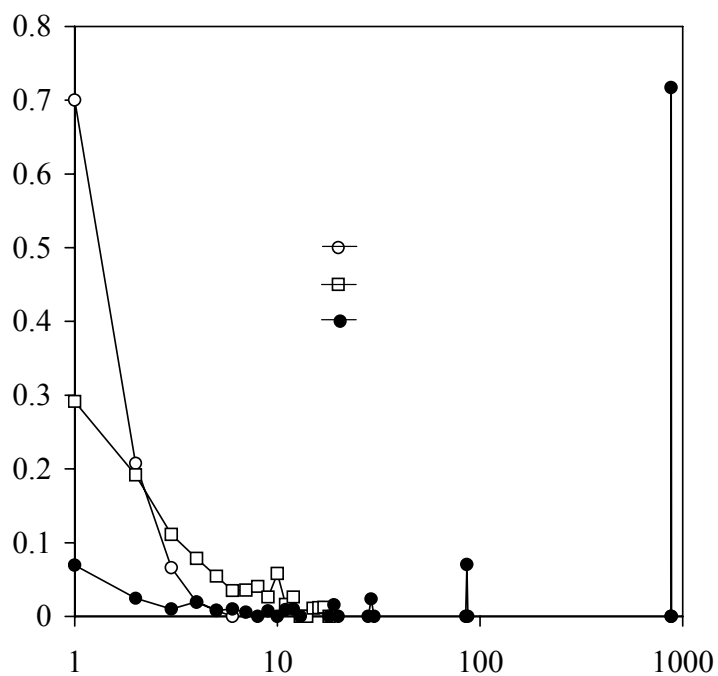


Рис.1.4. Распределение кластеров по «массе» в системе твердых дисков для разных объемных концентраций

Анализ рис.1.1a-d показывает, что контактирующие частицы образуют кластеры, причем, с ростом объемной плотности заполнения среднее число частиц, входящих в кластер, растет.

После завершения процесса размещения частиц в системе (т.е. после установления равновесия) проводилось выделение кластеров. Алгоритм выделения кластеров в равновесном состоянии системы очевиден и основан на следующем определении кластера: частица относится к данному кластеру, если она касается хотя бы одной частицы, принадлежащей этому кластеру. Реализация алгоритма выделения “изолированных кластеров” достаточно проста и заключается в том, что создается список частиц и пополняемый список кластеров. Частицы, входящие в список частиц анализируются последовательно; каждая частица из этого списка проверяется - касается ли она какой-либо частицы, уже входящей в какой-либо кластер. Если касается, то эта частица изымается из списка частиц и помещается в соответствующий кластер из списка кластеров; если нет, то она опять-таки помещается в список кластеров, но уж как новый кластер; и т.д.

Понятие «контактирующие частицы» требует некоторого пояснения. Инерционность расчетной схемы, связанная с конечной величиной шага δt , приводит к тому, что в конечном равновесном состоянии, строго говоря, будут отсутствовать контактирующие частицы, причем, средний зазор между поверхностями частиц будет порядка $\delta t/2$. Поэтому в дальнейшем считается, что в равновесном состоянии частицы контактируют, если зазор между ними не превышает значения $k_e \delta t$, т.е., если выполняется условие $|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| < r_i + r_j + k_e \delta t$, где k_e - некоторый коэффициент, который в расчетах принимался равным $k_e = 1.2-1.5$.

Кластеры характеризуются числом содержащихся в них частиц (номер моды кластера или безразмерная масса кластера – масса кластера, отнесенная к

массе одной частицы). Как показывают расчеты систем твердых дисков (см. рис.1.4), при низких плотностях заполнения $\rho \leq 0.3$ основная масса системы приходится на кластеры, содержащие не более 10-20 частиц. Однако, уже при $\rho = 0.6$ более 70% массы системы сосредоточено в одном крупном кластере, обеспечивающем связность системы.

Возникает вопрос: как изменяется размер самого крупного кластера в системе с увеличением плотности заполнения, и при каких плотностях заполнения возникает связная структура, простирающаяся от одной границы системы к другой. Критическая плотность заполнения, при которой возникает связность системы, получила название перколяционного предела [119-121].

На рис.1.5 приведена зависимость максимального размера наибольшего кластера системы твердых дисков, отнесенного к размеру системы, в зависимости от плотности заполнения.

Видно, что для системы дисков одинакового диаметра, начиная с плотности $\rho \approx 0.6$, размеры максимального кластера совпадают с размерами всей системы. Таким образом, для плотностей заполнения $\rho \geq 0.6$ в системе образуется кластер, простирающийся на всю систему и обеспечивающий ее связность.

При плотностях заполнения $\rho < 0.5$ вероятность образования кластера, охватывающего всю систему близка к нулю. При плотностях заполнения в диапазоне $\rho = 0.5 - 0.6$ наблюдаются значительные колебания размеров кластеров: в системе могут образовываться как небольшие кластеры, имеющие размеры, существенно меньше размеров системы, так и крупные кластеры, охватывающие всю систему. Флуктуации убывают с ростом размеров системы и, можно утверждать, что для системы бесконечного объема будет существовать пороговое значение плотности, близкое к $\rho = 0.6$, выше которого в системе с вероятностью единица образуется связный кластер, охватывающий всю систему. Для плотностей заполнения, меньших 0.6, образуются только отдельные изолиро-

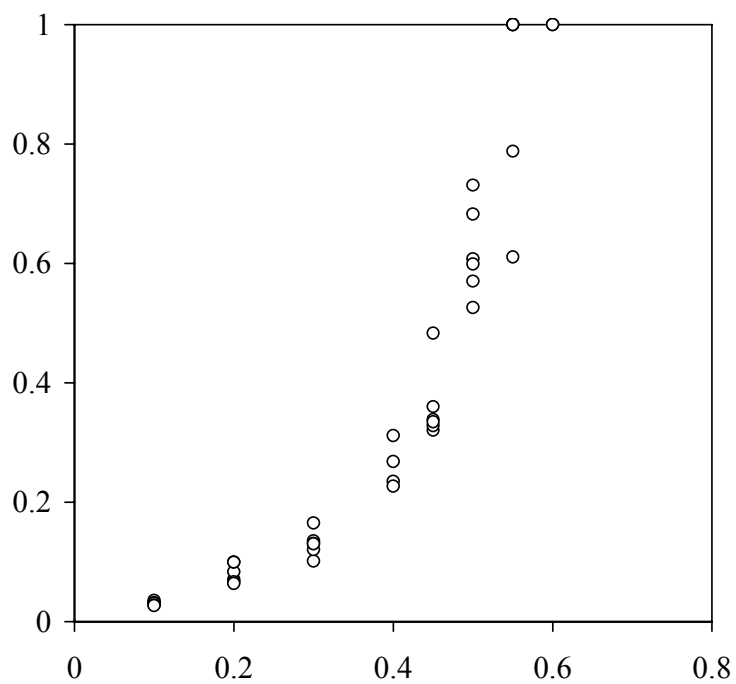


Рис.1.5. Зависимость максимального размера
наибольшего кластера системы жестких дисков
от объемной концентрации дисков

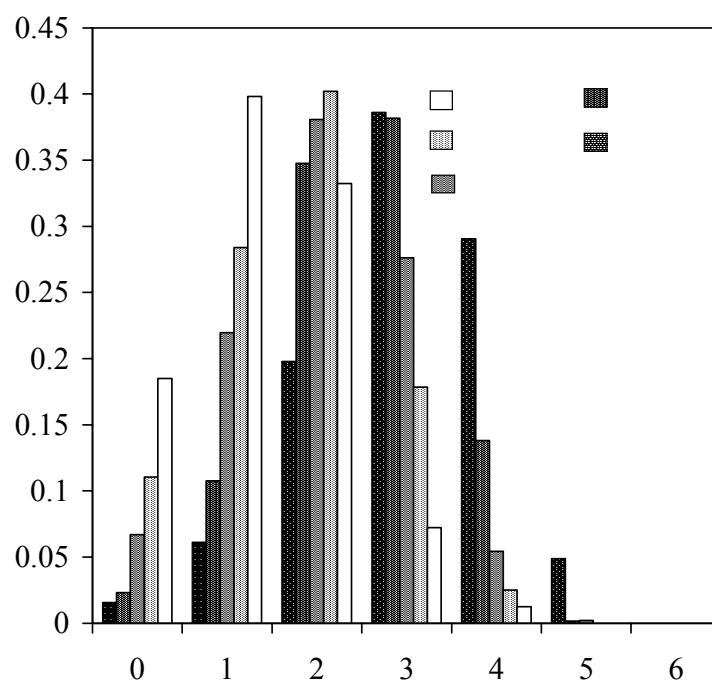


Рис.1.6. Распределение числа контактов частиц
в системе твердых дисков для разных объемных концентраций

ванные кластеры, размеры которых много меньше размеров системы. Таким образом, плотность заполнения $\rho = 0.6$ можно считать перколяционным пределом для системы дисков одинакового диаметра.

В химической стереологии фундаментальное значение имеет понятие координационного числа [42], определяемое как число контактов данной частицы с соседними. Рассмотрим, как меняется координационное число в системе твердых дисков по мере увеличения плотности заполнения пространства.

На рис.1.6 показана функция распределения числа контактов частиц в системах с различными объемными плотностями заполнения. Видно, что с увеличением плотности заполнения увеличивается число контактирующих частиц: при малых плотностях заполнения $\rho \leq 0.4$ преобладают частицы, контактирующие с 1-2 частицами или вообще не контактирующие с другими частицами, а при больших плотностях заполнения $\rho \geq 0.8$ в системе преобладают частицы, контактирующие одновременно с 3-4 и более частицами. Заметим, что вплоть до значений $\rho = 0.8$ в системе отсутствуют частицы, контактирующие одновременно с шестью другими частицами, как это должно быть в плотной упаковке.

1.1.2.2. Полидисперсная система частиц

Метод вязкой суспензии с одинаковым успехом применим как к монодисперсным системам, так и к системам с произвольным распределением частиц по размерам.

Для иллюстрации рассмотрим некоторые результаты моделирования бидисперсных систем твердых дисков. Отметим, что бидисперсные системы твердых дисков можно рассматривать как двумерные модели ГКС или как «срезы» реальных ГКС. Они позволяют наглядно показать, как распределены частицы в реальных системах, что затруднено для трехмерных систем.

Считается, что в системе имеются твердые диски двух разных диаметров. Будем по-прежнему пользоваться безразмерными переменными: все линейные размеры отнесем к диаметру крупных частиц. Таким образом, диаметр крупных частиц будет равен единице, а диаметр мелких частиц будет равен заданному значению $d < 1$.

Введем объемные концентрации крупных частиц v_1 и мелких частиц v_d , при этом плотность заполнения пространства $\rho = v_1 + v_d$.

На рис. 1.7 и 1.8 показаны структуры бидисперсных систем для $d = 0.5$ и $v_1 = 0.5$, полученные моделированием методом вязкой суспензии. Структуры на рис.1.7 и 1.8 отличаются объемными концентрациями частиц мелкой фракции: для рис.1.7 $v_d = 0.2$; для рис.1.8 $v_d = 0.32$.

Анализ рис. 1.7 и 1.8 показывает, что частицы крупной фракции группируются в компактные образования, по границам которых располагаются частицы мелкой фракции. Частицы мелкой фракции образуют линейные протяженные структуры, длина которых может достигать десятков частиц.

Такая картина характерна для относительно больших значений диаметра d , частиц мелкой фракции.

С уменьшением размеров частиц мелкой фракции картина несколько меняется.

На рис.1.9a и 1.9b показаны структуры бидисперсных систем для $d = 0.2$, полученные методом вязкой суспензии. В этом случае фиксировалась объемная концентрация частиц мелкой фракции: для обоих вариантов она равнялась $v_d = 0.137$. Объемные концентрации частиц крупной фракции выбирались, соответственно, $v_1 = 0.5$ и $v_1 = 0.65$.

Анализ рис.1.9a,b показывает, что в этом случае частицы мелкой фракции образуют компактные формирования, локализованные между несколькими соседними частицами крупной фракции. Однако и в этом случае кластеры кон-

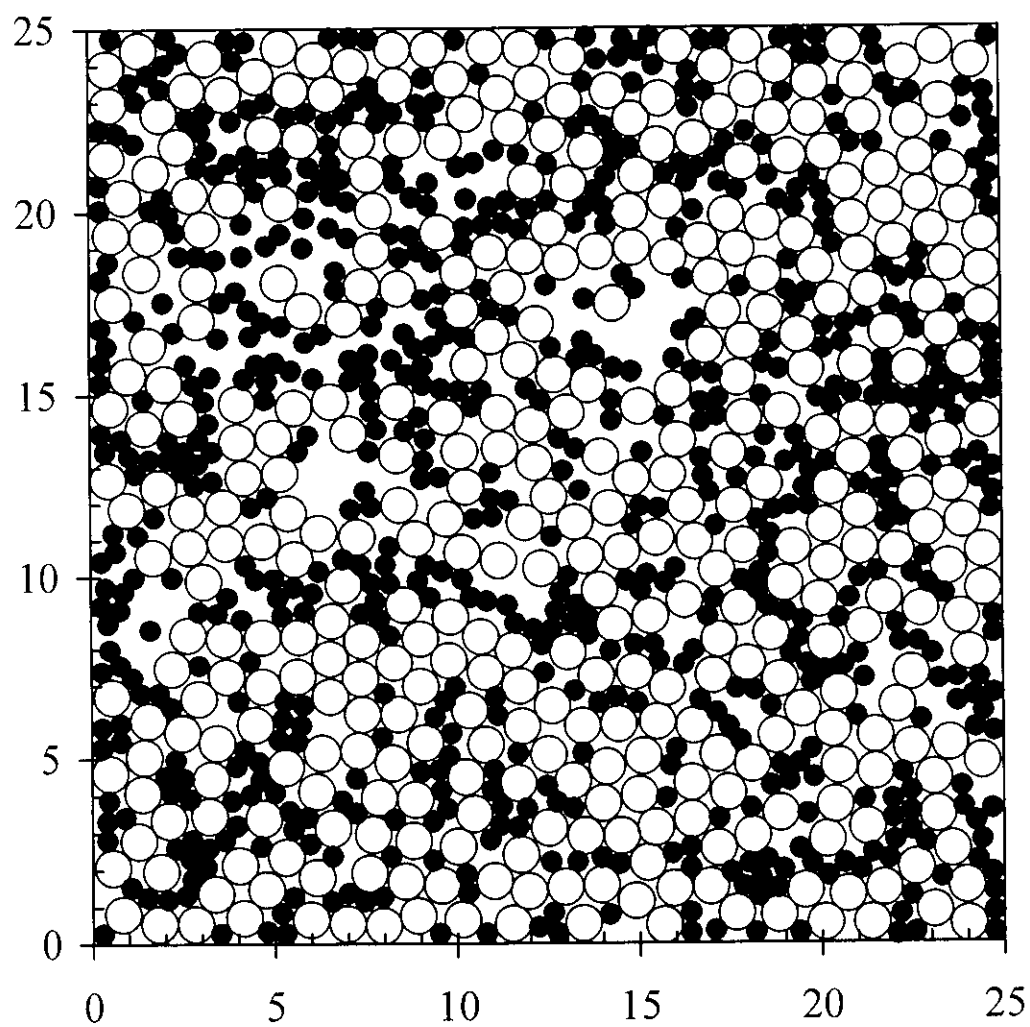


Рис. 1.7. Структура бидисперсной системы твердых дисков,
полученная методом вязкой суспензии
($d = 0.5$; $v_1 = 0.5$; $v_d = 0.2$)

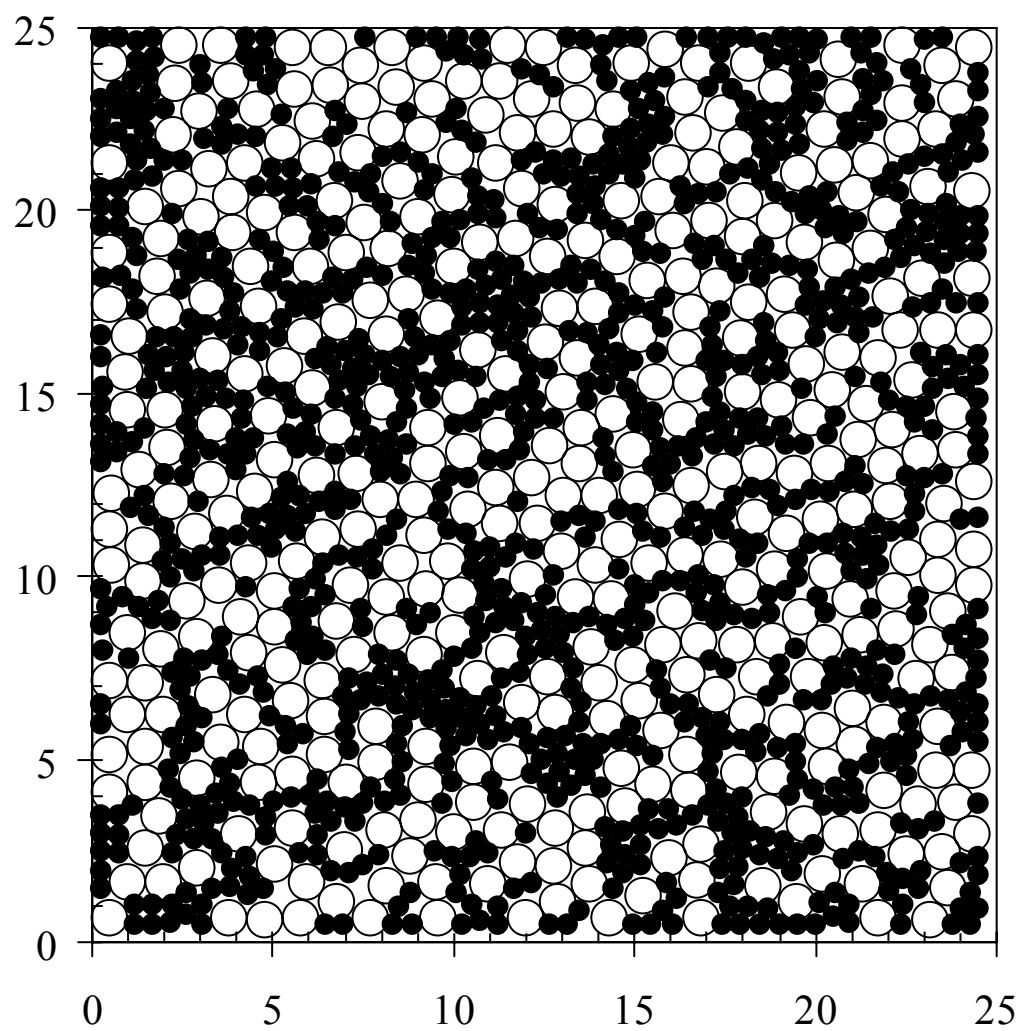


Рис. 1.8. Структура бидисперсной системы твердых дисков,
полученная методом вязкой суспензии
($d = 0.5$; $v_1 = 0.5$; $v_d = 0.32$)

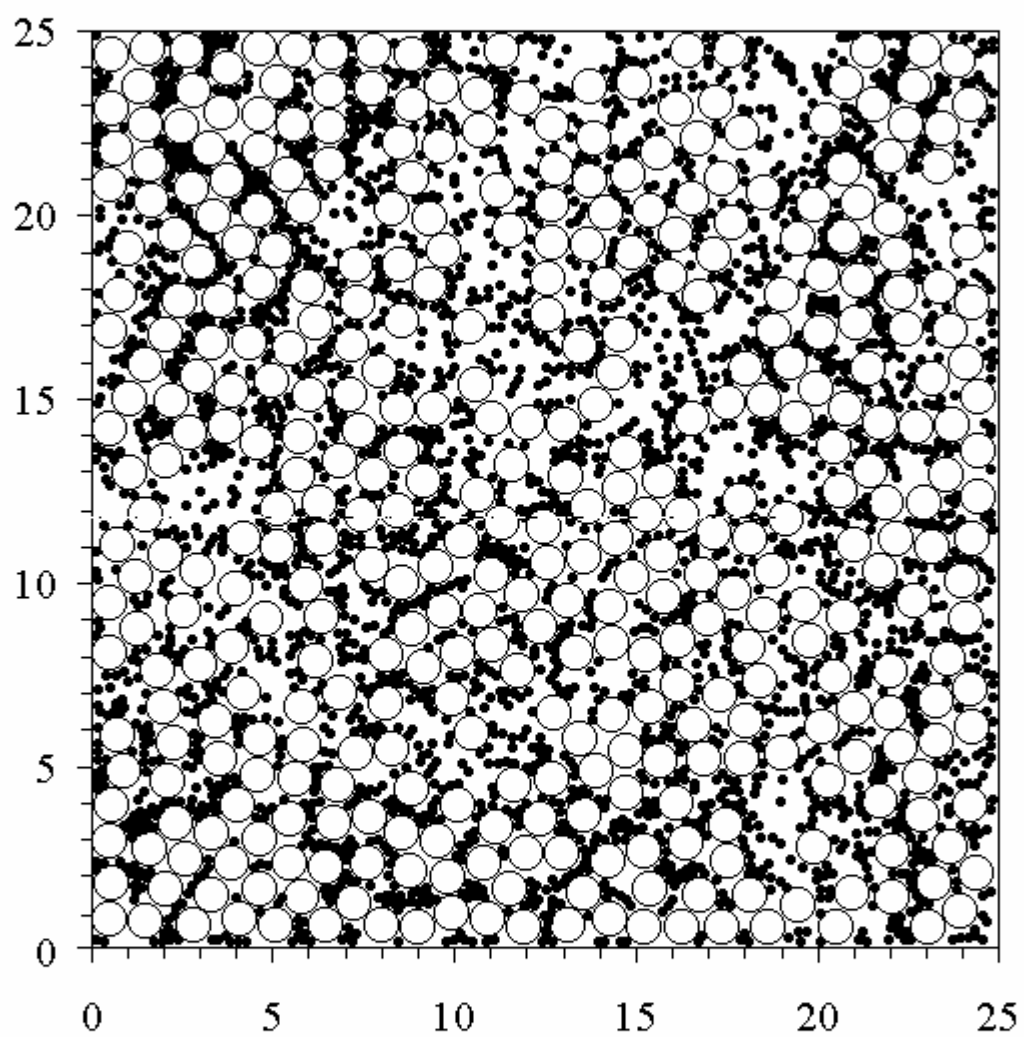


Рис. 1.9а Структура бидисперсной системы твердых дисков,
полученная методом вязкой суспензии
($d = 0,2$; $v_1 = 0.5$; $v_d = 0.137$)

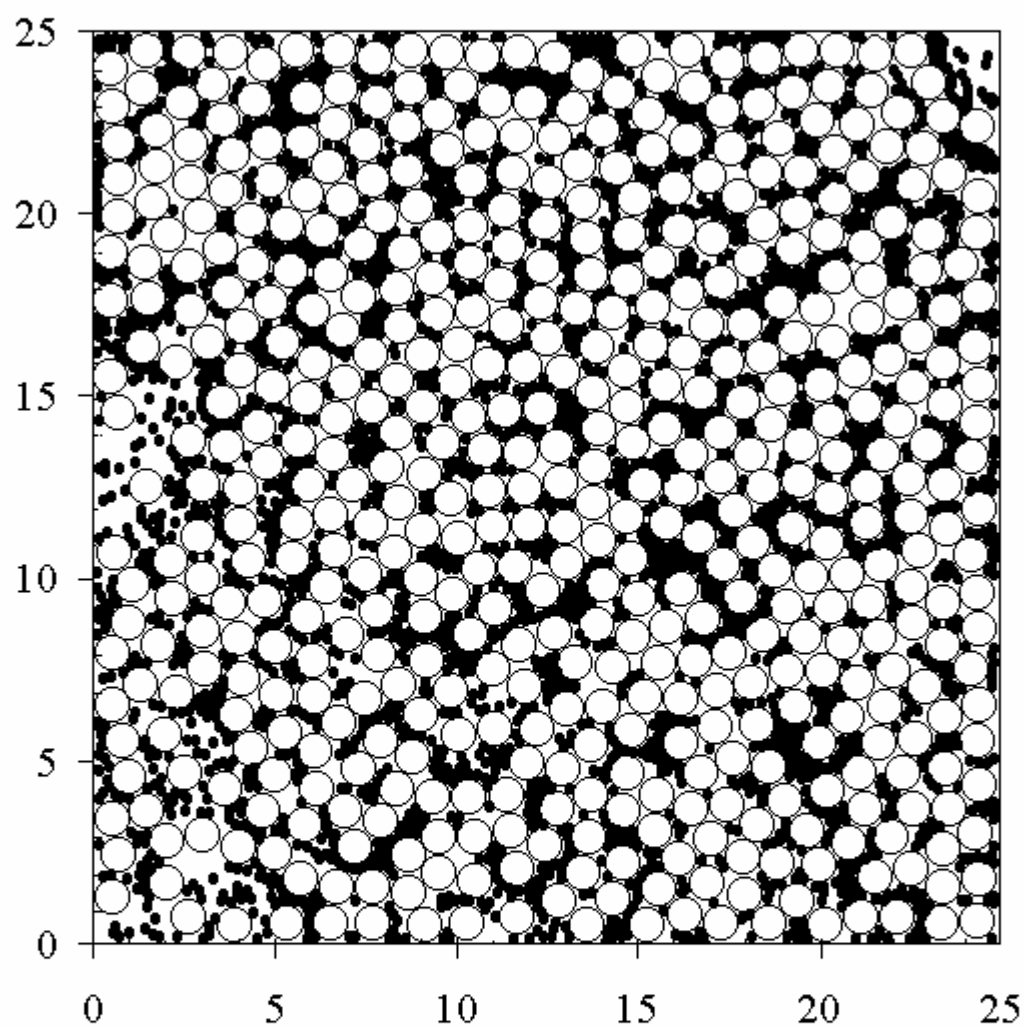


Рис. 1.9b Структура бидисперсной системы твердых дисков,
полученная методом вязкой суспензии
($d = 0,2$; $v_1 = 0.65$; $v_d = 0.137$)

тактирующих частиц мелкой фракции вытянуты в одном из направлений. Можно говорить, что они образуют обрывки «нитей», уложенные между частицами крупной фракции. Из приведенных рисунков хорошо видно, что на микроуровне частицы внутри заданной области распределены неравномерно. Это относится в первую очередь к частицам мелкой фракции; частицы крупной фракции распределены более равномерно. Чем больше концентрация частиц крупной фракции (при фиксированной концентрации частиц мелкой фракции) или мелкой фракции (при фиксированной концентрации частиц крупной фракции), тем более неравномерно распределены частицы мелкой фракции в заданном объеме, тем более крупные скопления (кластеры) они образуют.

1.2. Структура гетерогенных конденсированных смесей

Разработанный выше метод вязкой суспензии может быть применен к моделированию структуры широкого класса композиционных материалов, в качестве наполнителя которых используются твердые частицы, по форме близкие к сферическим.

Ниже приведены некоторые результаты численного моделирования структуры безметалльных и металлизированных ГКС методом вязкой суспензии.

В общем случае система характеризуется объемными концентрациями компонентов, равными отношению суммарного объема частиц данного типа к объему всей системы. Введем объемную концентрацию частиц окислителя v_{AP} и частиц алюминия v_{Al} . Пример моделирования приведен на рис.1.10.

В настоящей работе рассматривались ГКС, в которых массовая доля алюминия изменялась в пределах 10...20% ($v_{Al} = 0.07...0.14$), а массовая доля окислителя - в пределах 40...70% ($v_{AP} = 0.38...0.66$). Остальная масса ГКС приходилась на связующее.

В дальнейшем для оценки плотности ГКС использовалась простая форму-

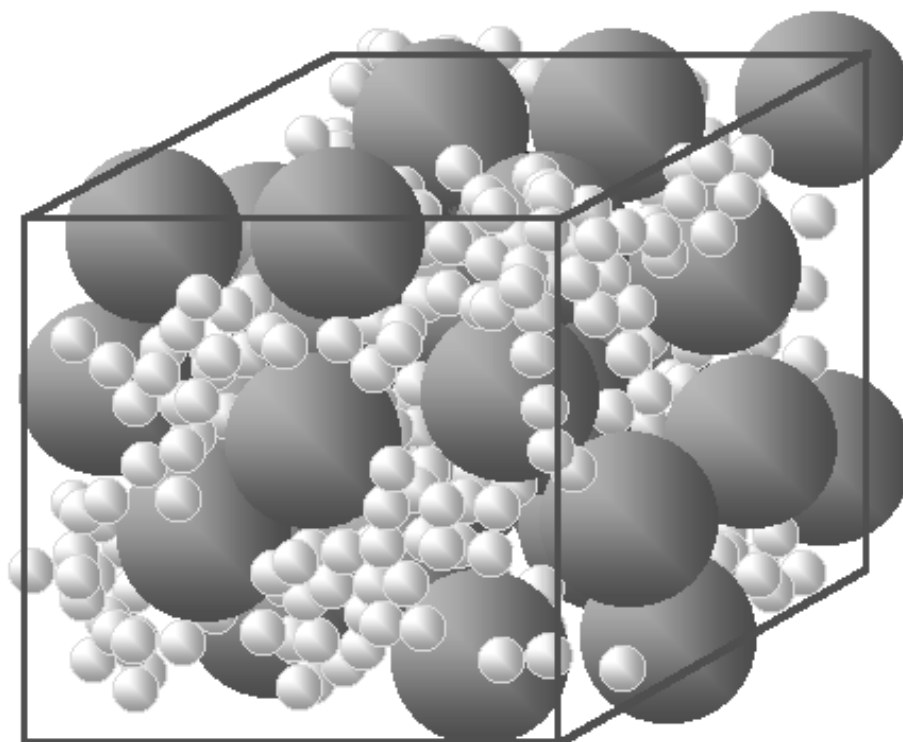


Рис.1.10. Трехмерная структура металлизированной ГКС:
крупные частицы – ПХА; мелкие частицы – алюминий
($d = 0.25; v_1 = 0.5; v_d = 0.11$).

ла

$$\gamma = (1 - \nu_{AP} - \nu_{Al})\gamma_B + \nu_{AP}\gamma_{AP} + \nu_{Al}\gamma_{Al} \quad (1.6)$$

где $\gamma_B=900\text{кг/м}^3$; $\gamma_{AP}=1950\text{кг/м}^3$; $\gamma_{Al}=2700\text{кг/м}^3$.

В расчетах в качестве граничных условий также были выбраны твердые, непроницаемые стенки.

В начале каждого расчета проводилось случайное начальное размещения частиц в расчетной области. Это размещение заканчивалось, как только достигались заданные значения объемных концентраций компонентов. Расчет заканчивался, когда правые части всех уравнений (1.2) обращались в ноль.

Как уже говорилось, метод вязкой суспензии не имеет ограничений, связанных с распределением частиц по размерам и хорошо сходится вплоть до объемных концентраций, близких к плотному заполнению. Существует ограничение на количество частиц, участвующих в расчете, связанное только с производительностью компьютера и ограничением во времени расчета.

Расчеты методом вязкой суспензии проводились для широкого класса ГКС, содержащих несколько видов дисперсных компонентов, каждый из которых имел свою функцию распределения по размерам. Вместе с тем, система частиц с одинаковыми диаметрами уже обладает всеми свойствами, присущими реальным ГКС. Кроме того, такое упрощение позволяет отвлечься от сложного анализа, связанного с распределением размеров частиц.

1.2.1. ГКС с монодисперсным компонентом

Рассмотрим вначале структуру ГКС, содержащей монодисперсные частицы одного типа.

Такая система соответствует, безметальной ГКС, содержащей связующее и дисперсный окислитель, например ПХА. В этом случае результаты моделирования описывают распределение частиц ПХА в объеме ГКС.

Вместе с тем, рассматриваемая система позволяет моделировать и распределение частиц алюминия в металлизированной ГКС, если размеры частиц алюминия существенно меньше размеров частиц окислителя. Как известно [42], если система состоит из частиц двух видов, с существенно отличающимися размерами, можно сначала разместить в объеме крупные частицы, а затем, в пространстве между ними – мелкие частицы. Характерное расстояние между крупными частицами будет существенно больше диаметра мелких частиц. Это означает, что можно отвлечься от реальной структуры такой системы и рассматривать распределение мелких частиц между крупными, как если бы мелкие частицы размещались в свободном пространстве с эффективной объемной концентрацией

$$v_{Al}^{ef} = v_{Al} / (1 - v_{AP}) \quad (1.7)$$

В этом случае результаты моделирования будут описывать распределение частиц алюминия в пространстве между частицами ПХА.

Таким образом, в этом разделе под объемной концентрацией частиц v будет пониматься либо v_{AP} , либо v_{Al}^{ef} , в зависимости от того, какая система моделируется. Соответственно, все линейные размеры будем относить к диаметру либо частиц ПХА D_{AP} , либо частиц алюминия D_{Al} .

Многие свойства ГКС, в первую очередь акустические и электромагнитные, определяются взаимным расположением частиц дисперсных компонентов. Взаимное расположение частиц в ГКС определяет рассеяние и затухание звуковых и электромагнитных волн в материале, подобно тому, как взаимное расположение атомов в твердом теле или жидкости определяет рассеяние рентгеновского излучения [71].

Важнейшей характеристикой системы, описывающей взаимное расположение частиц, является парная корреляционная функция (1.3). Метод расчета этой функции для образцов конечного размера описан выше.

На рис.1.11 показана парная корреляционная функция системы

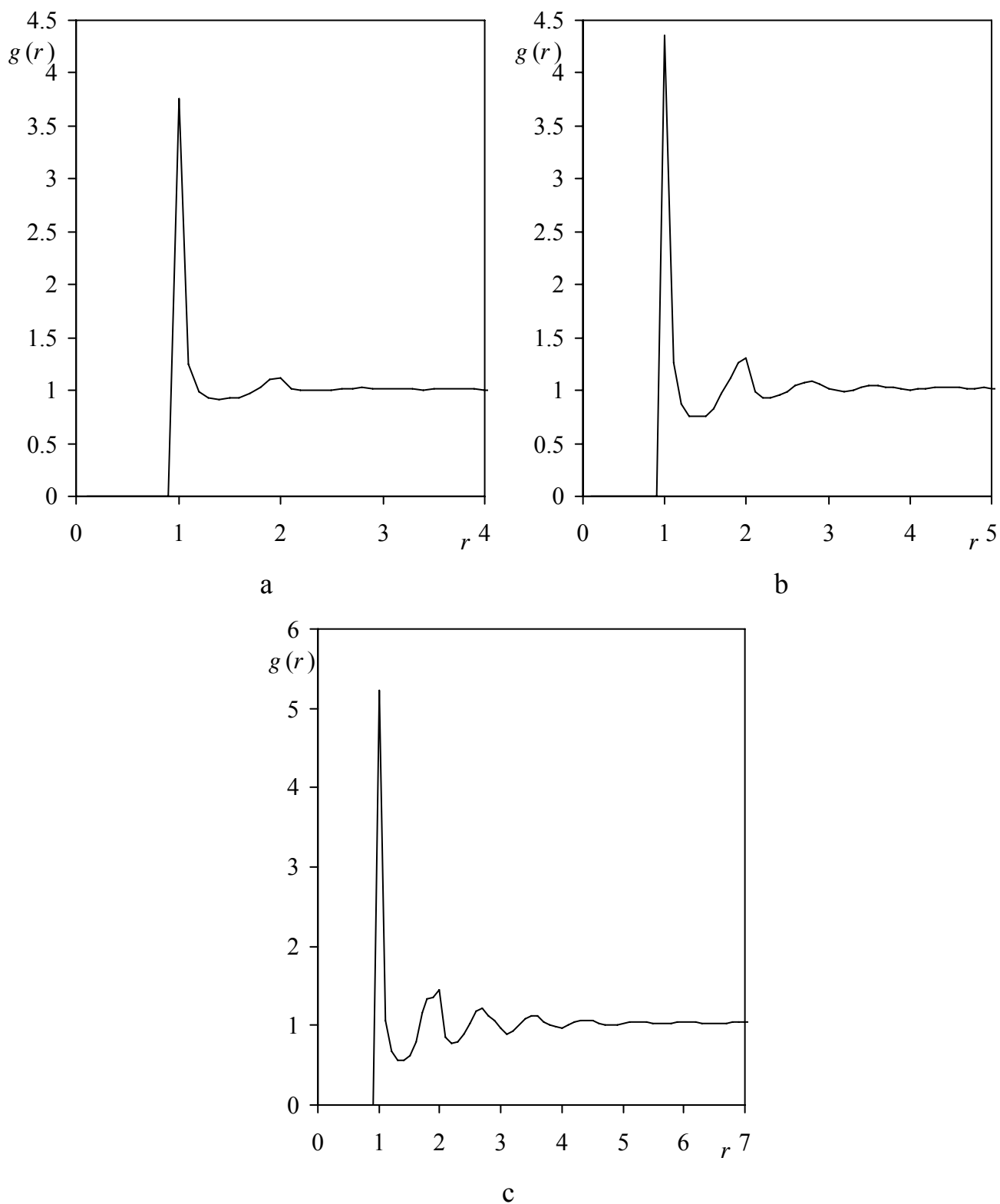


Рис.1.11. Парная корреляционная функция системы одинаковых сферических частиц, полученная методом вязкой суспензии
 а – $v=0.3$; б – $v=0.5$; в – $v=0.6$;

одинаковых твердых сфер, полученная методом вязкой суспензии для разных объемных концентраций частиц.

Расчеты показывают, что для объемных концентраций частиц $\nu \leq 0.3$ корреляционная функция имеет два максимума при $r=1$ и $r=2$. При $r=1$ функция $g(r)$ имеет δ -образную особенность, описывающую контактирующие частицы. На рис 1.11 она получилась размытой из-за шага осреднения 0.1. Амплитуда этой δ -особенности определяется вероятностью пересечения частиц при начальном заполнении, которая равна ν , т.к. при малых ν именно пересекающиеся в начальный момент частицы в дальнейшем образуют пары контактирующих частиц. Второй максимум на расстоянии $r=2$ имеет значительно меньшую амплитуду, и появляется также благодаря присутствию в системе контактирующих частиц.

Рис.1.11 показывает, что при $\nu \leq 0.3$ частицы распределены в объеме случайным образом, так как корреляции очень быстро затухают: уже при $r > 2$ корреляционная функция практически равна единице. С увеличением ν радиус корреляции растет, при этом изменение корреляционной функции имеет характер затухающих колебаний; что указывает на возникновение и рост регулярных структур. При $\nu=0.65$ радиус корреляции превышает 10. Это означает, что при $\nu \geq 0.65$ в ГКС уже существуют достаточно крупные регулярные структуры, в которых расположение частиц близко к плотной упаковке (см. для сравнения рис.1.1, 1.2). Таким образом, при больших объемных концентрациях частиц дисперсных компонентов в ГКС образуются регулярные структуры достаточной протяженности, в пределах которых расположение частиц не может считаться случайным. Однако, это справедливо только для монодисперсных частиц. Для полидисперсных частиц с широким спектром возникновение регулярных структур происходит при значительно больших объемных концентрациях, чем для монодисперсных, либо они вообще не возникают.

Отметим, что парная корреляционная функция, полученная методом вязкой суспензии, отличается от парной корреляционной функции «твердых атомов», полученной методом молекулярной динамики [15,71], наличием особенностей при $r=1$ и $r=2$, связанных с конечной вероятностью контактов частиц в ГКС. Если же отбросить контактирующие частицы, что будет соответствовать равномерному распределению частиц в свободном объеме (т.е. центров частиц в объеме между частицами), то нормированная парная корреляционная функция совпадет с парной корреляционной функцией для «твердых атомов» (см. раздел 1.3.4).

Другой важной характеристикой ГКС является координационное число частиц – число контактов частиц с соседними, характеризующее реакционную способность ГКС, а также способность частиц алюминия к агломерации (подробнее см. в гл.3). На рис.1.12 показано распределение числа контактов частиц (координационных чисел) для системы одинаковых сфер при разных объемных концентрациях частиц. При $v \leq 0.25$ существует большое число частиц, не контактирующих ни с одной частицей. При этом максимум приходится на 1-2 контакта. Напротив, при $v=0.4$ в системе уже очень мало свободных частиц, не контактирующих с другими, при этом, максимум приходится на 5 контактов и в системе имеется заметное число частиц, контактирующих одновременно с 8-9 другими.

Контактирующие частицы в ГКС образуют кластеры. При прохождении тепловой волны по ГКС в процессе горения частицы алюминия, входящие в кластеры, спекаются, образуя достаточно протяженные структуры. Эти структуры играют заметную роль в процессе горения. Во-первых, они обладают более высокой теплопроводностью и в процессе горения ГКС играют роль «тепловых мостиков», передающих тепло из поверхностных слоев ГКС вглубь к фазы; во-вторых, именно эти кластеры являются «зародышами» агломератов, образующихся при горении металлизированных ГКС (см. гл.3) и изменяющих

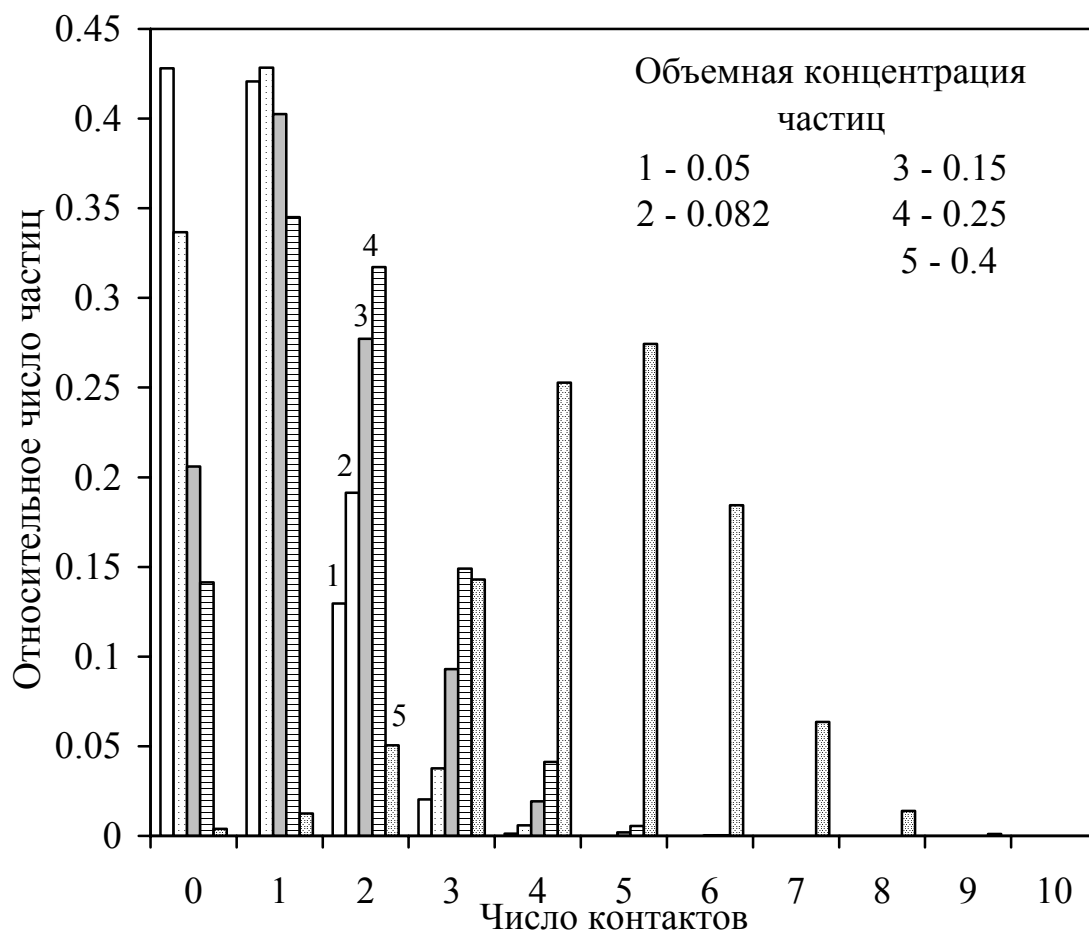


Рис.1.12. Распределение числа контактов между одинаковыми сферическими частицами для разных объемных концентраций частиц

энергетические характеристики установок на твердом топливе [52,60,131]. Все это указывает на то, что кластеры контактирующих частиц являются важным элементом структуры ГКС, определяющим процесс горения [41].

Статистической характеристикой системы кластеров является функция распределения кластеров по массе. Для рассматриваемой здесь ГКС, содержащей частицы одинаковых размеров, имеет смысл говорить о массовой доле кластеров, образованных ровно k частицами: $P(k) = \frac{kN(k)}{N_{\Sigma}}$, где $N(k)$ - число кластеров, содержащих ровно k частиц, N_{Σ} - общее число частиц в ГКС. Очевидно, здесь k играет роль относительной массы кластера (массы кластера, отнесенная к массе одной исходной частицы).

На рис.1.13 приведены функции распределения кластеров контактирующих частиц по массе для разных объемных концентраций частиц в ГКС. На рис.1.13 приведены данные для малых относительных масс кластеров (меньших 30). С увеличением объемной концентрации v доля кластеров с малой массой уменьшается, однако увеличивается число кластеров с большими (и очень большими) массами. На рис.1.14 приведена функция распределения кластеров контактирующих частиц по массе для $v=0.25$ для всего диапазона масс. Видно, что в системе имеются очень большие кластеры, содержащие более 5000 исходных частиц. Были проанализированы размеры кластеров, возникающих при разных объемных концентрациях v . Интерес представляют наибольшие кластеры, возникающие в «образце» ГКС при разных значениях v . Для каждого из этих кластеров определялся максимальный размер – наибольшее расстояние между центрами двух частиц, входящих в кластер.

На рис.1.15 приведены максимальные размеры наибольшего кластера системы при разных v . Размеры кластеров представлены в безразмерном виде – отнесены к линейному размеру «образца». Для сравнения см. рис.1.5, описывающий плоскую систему с твердыми дисками.

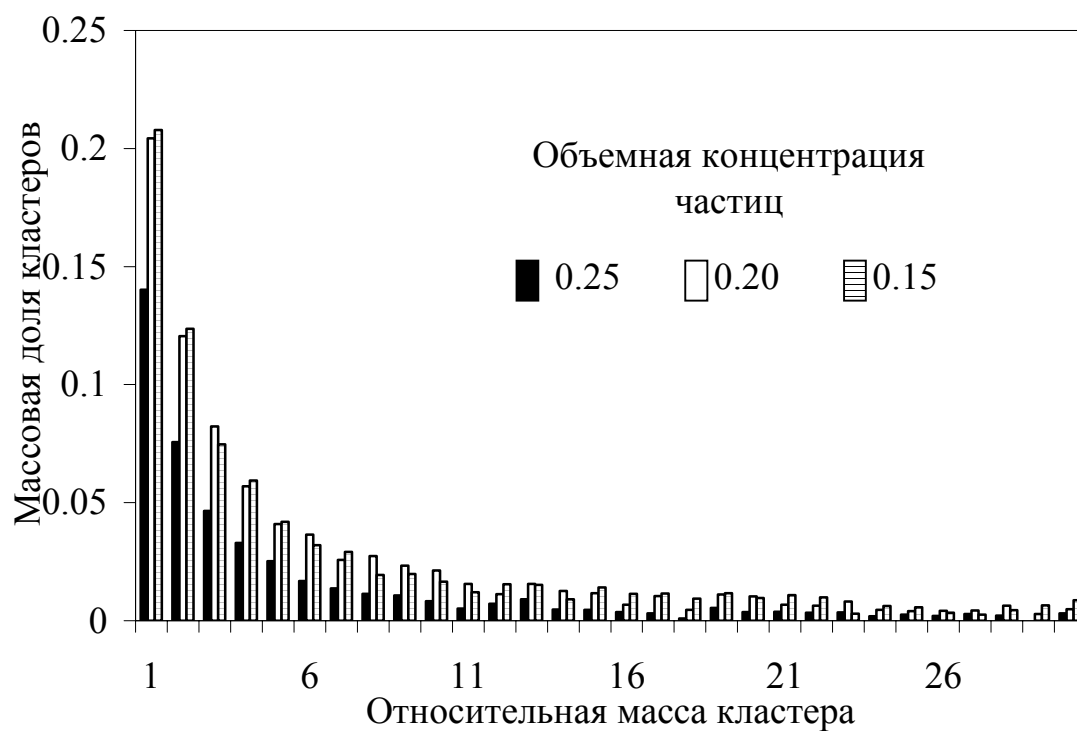


Рис.1.13. Распределение кластеров по массе в системе одинаковых твердых сфер для разных объемных концентраций частиц

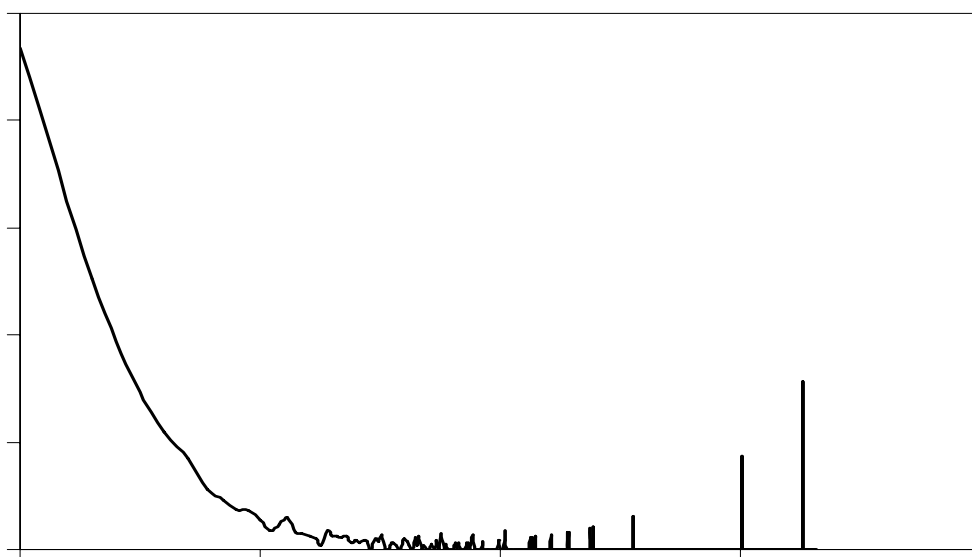


Рис.1.14. Распределение кластеров по массе в системе одинаковых твердых сфер для $\nu=0.25$

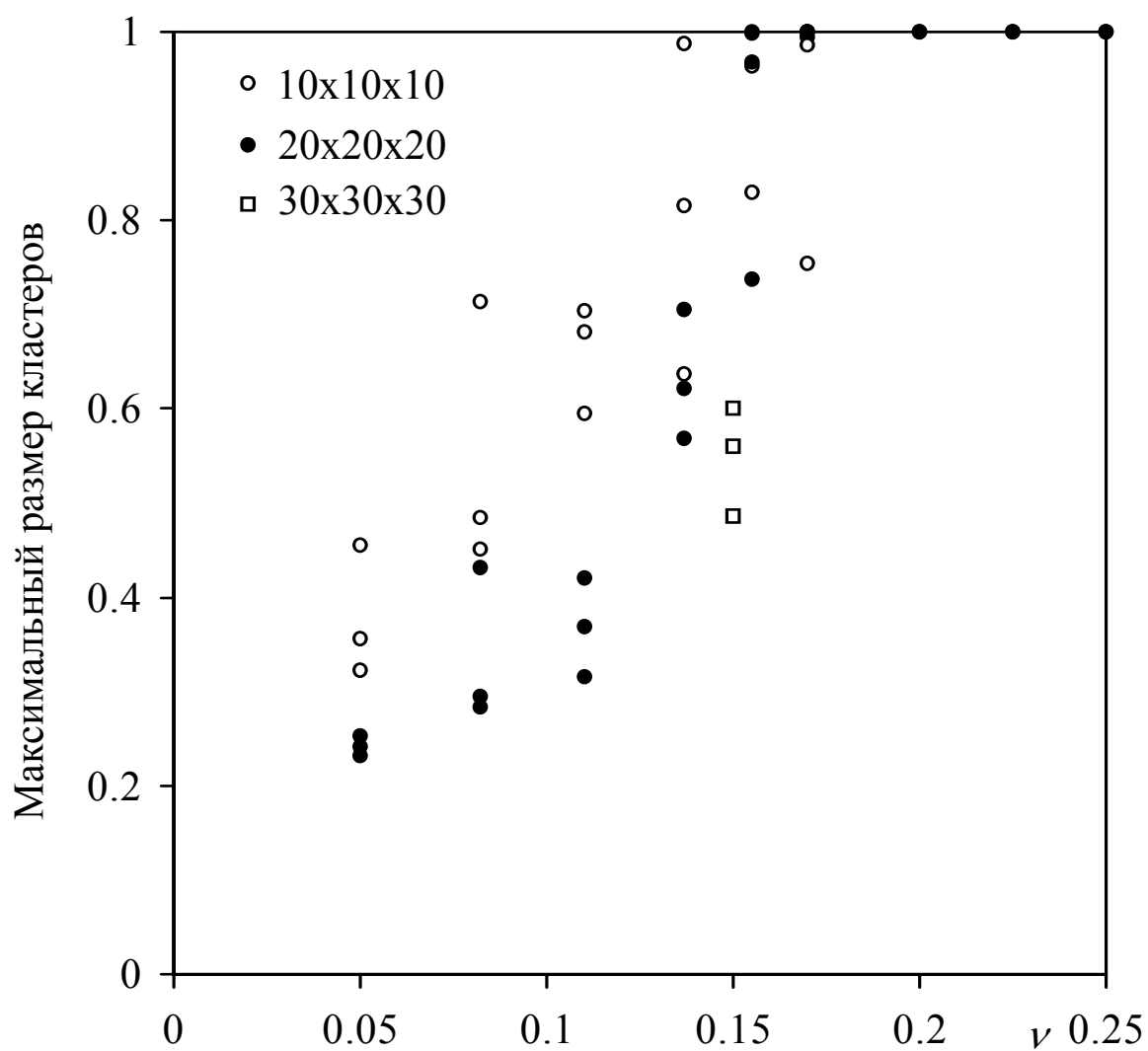


Рис.1.15. Зависимость максимального размера наибольшего кластера от объемной концентрации частиц для разных расчетных областей (система одинаковых сферических частиц)

Результаты моделирования показывают, что с увеличением объемной концентрации частиц увеличивается максимальный размер наибольшего кластера. При концентрациях ν частиц в ГКС, меньших критической $\nu_{cr} \sim 0.14-0.17$ (в зависимости от размеров «образца»), в системе имеются только изолированные кластеры, размеры которых существенно меньше размеров расчетного «образца». С увеличением концентрации ν частиц происходит увеличение (в среднем) размеров кластеров, при этом растет вероятность появления кластера, пронизывающего весь «образец» (перколяционного кластера) и включающего в себя значительную массу исходных частиц [61]. При концентрациях алюминия $\nu > \nu_{cr}$, в системе, с вероятностью, близкой к единице, возникает перколяционный кластер, масса которого значительно колеблется от расчета к расчету. С увеличением размеров расчетного «образца» значение ν_{cr} несколько увеличивается. Экстраполяция полученных данных на бесконечный «образец» ГКС показывает, что перколяционным пределом системы одинаковых сферических частиц является концентрация $\nu_{cr} \sim 0.16-0.17$. Эти данные хорошо согласуются с результатами работ [119-121], в которых исследовались концентрационные пределы распространения волны горения в гетерогенных системах. Горение в ГКС, рассмотренных в работах [119-121], происходило за счет передачи тепла по цепочке контактирующих частиц, а также за счет химической реакции контактирующих частиц и прекращалось, при обрыве этих цепочек. Таким образом, наличие перколяционного кластера являлось необходимым условием для возникновения устойчивого горения рассмотренных ГКС, что позволило установить $\nu_{cr} \sim 0.16 \pm 0.03$ [119-121].

При приближении к перколяционному пределу ν_{cr} со стороны малых концентраций наблюдаются значительные флуктуации размеров наибольшего кластера, причем, чем меньше «образец», тем больше эти флуктуации. Наличие пороговой концентрации (перколяционного предела) приводит к явлению, ана-

логичному фазовому переходу второго рода [74,95]: при переходе через перколяционный предел происходит скачкообразное изменение свойств ГКС, определяемых контактирующими частицами, например теплопроводности, электропроводности и др. В этом случае объемная концентрация частиц ν играет роль параметра порядка.

В металлизированных ГКС при $\nu_{Al}^{ef} > \nu_{cr}$ за счет спекания частиц перколяционного кластера в процессе горения может образовываться каркас из металлических частиц, который останется после сгорания образца ГКС и сохранит его исходную форму [61].

Рассмотрим результаты моделирования системы монодисперсных частиц применительно к распределению алюминия в металлизированных ГКС. На рис.1.16 приведены числа исходных частиц алюминия в различных кластерах при разных эффективных концентрациях ν_{Al}^{ef} . Здесь приведены данные для образцов 20X20X20 и 30X30X30.

Видно, что для каждого значения ν_{Al}^{ef} максимальное число частиц, объединенных в один кластер, не превышает некоторого значения. Линия

$$N_{max} = 3 \exp(32.4 \nu_{Al}^{ef}) \quad (1.8)$$

ограничивает сверху все расчетные значения и может рассматриваться как зависимость (в статистическом смысле) максимального числа исходных частиц в кластере при данной эффективной концентрации алюминия в ГКС. Оценка показывает, что зависимость (1.8) ограничивает массу максимального кластера с вероятностью не менее 0.96.

Формула (1.8) показывает, что масса наибольшего кластера частиц алюминия в ГКС растет экспоненциально с концентрацией ν_{Al}^{ef} .

В последнее время появились работы, в которых обосновывается фрактальный характер энергосвечения при горении ГКС [122]. Очевидно, это возможно, только при наличии каких-либо фрактальных структур в исходной

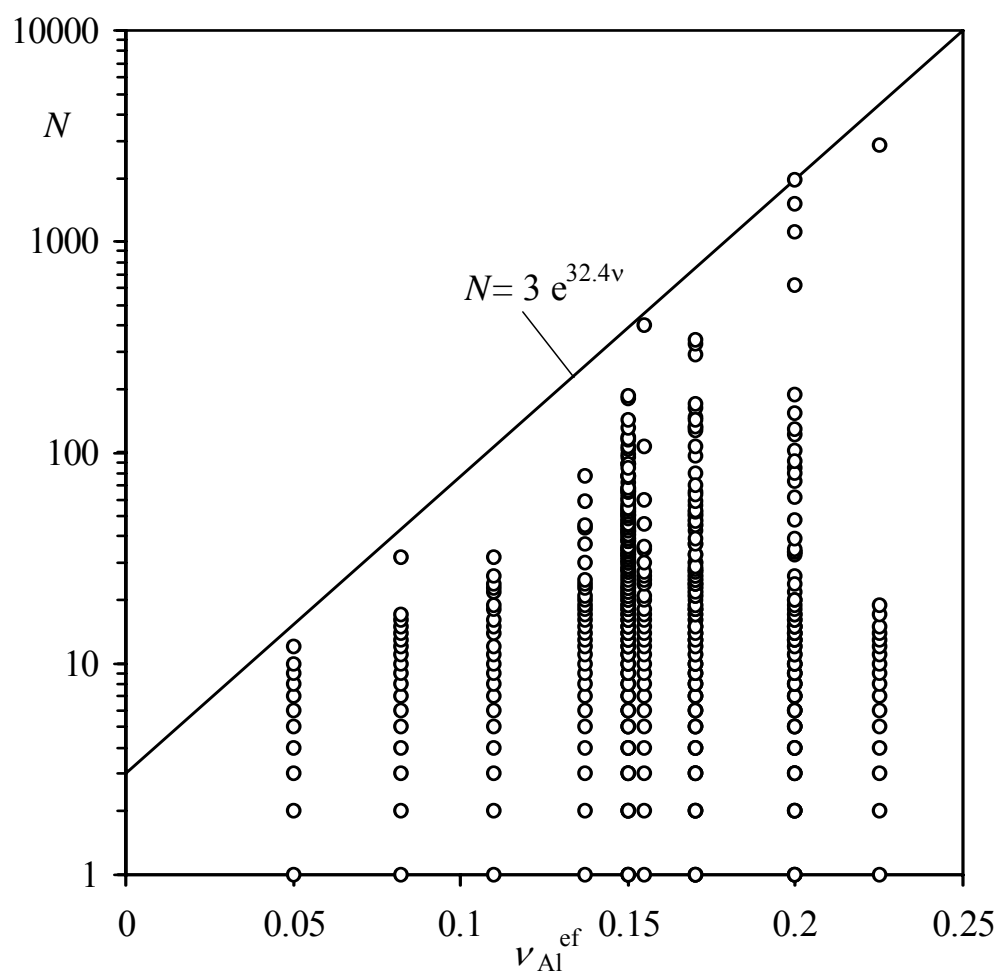


Рис.1.16. Число исходных частиц в кластерах
для разных эффективных концентраций частиц в ГКС.

Линия – верхняя граница.

ГКС. Анализ результатов математического моделирования для монодисперсных частиц показал, что фрактальные структуры (в строгом смысле этого понятия) в исходной ГКС отсутствуют, однако было обнаружено, что кластеры контактирующих частиц алюминия в исходной ГКС образуют фракталоподобные структуры.

Анализ показывает, что кластеры в среднем вытянуты в одном из направлений. На рис.1.17 приведена корреляция числа частиц в кластере и максимального линейного размера кластера (наибольшего расстояния между центрами его частиц) для разных значений ν_{Al}^{ef} .

Видно, что расчетные точки группируются вблизи степенной зависимости

$$N = A(L/D_{Al})^D \quad (1.9)$$

характерной для фрактальных структур, где D - некоторый коэффициент, который можно рассматривать как «фрактальную размерность» кластера; A - постоянный множитель. Для одинаковых сферических частиц распределенных в свободном пространстве $D=2$; $A=0.6$.

Заметим, что подобная зависимость была получена для агрегатов сажи, образующихся при горении углеводородных топлив [168], при этом фрактальная размерность агрегатов была 1.74. Это может говорить о едином механизме формирования структуры агрегатов (кластеров) частиц, независимо от их природы.

Нижняя пунктирная линия на рис.1.17 соответствует максимально возможной длине кластера при данном числе частиц, когда кластер представляет собой прямолинейную цепочку. Верхняя пунктирная линия на рис.1.17, напротив, соответствует компактному размещению частиц в кластере, когда они сконцентрированы внутри сферы минимально возможного радиуса. Полученное значение фрактальной размерности показывает, что кластеры одинаковых контактирующих частиц образуют ажурные поверхностные структуры. Это согласуется с результатами работы [198], в которой такие структуры, образован-

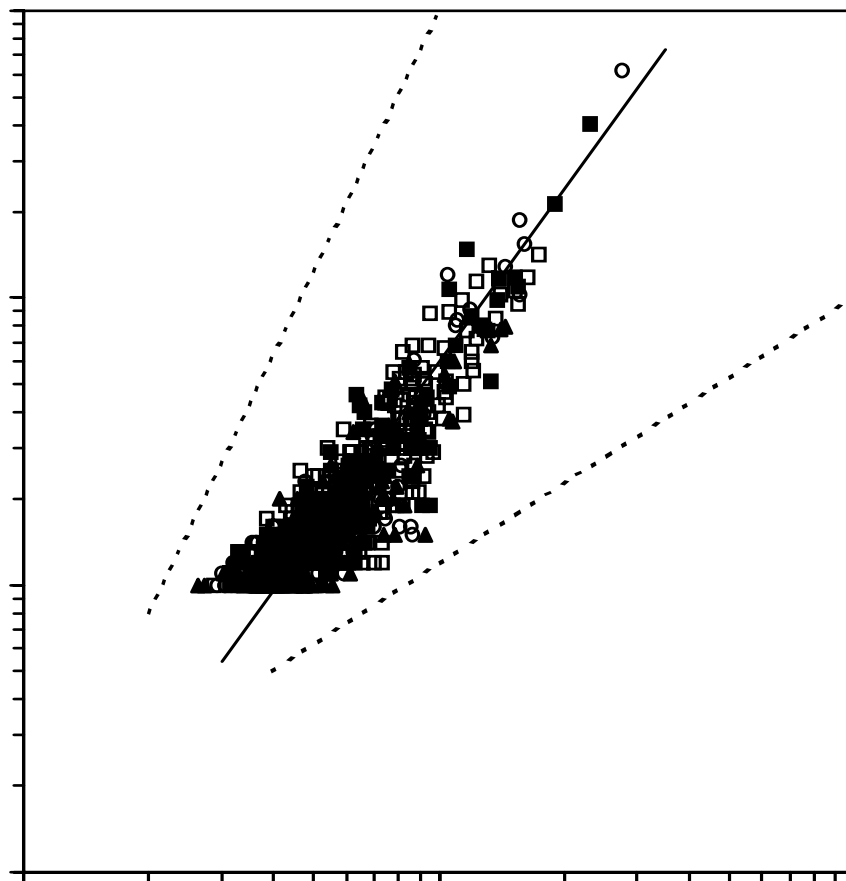


Рис.1.17. Корреляция числа частиц в кластере и его максимального размера.

ные частицами алюминия, обнаружены в металлизированных ГКС.

Так как кластеры вытянуты вдоль некоторой оси, они могут рассматриваться как линейные тепло- и электропроводящие элементы, связывающие поверхность горения ГКС с ее глубинными слоями и, следовательно, активно участвующие в процессе горения.

Отметим, что зависимость (1.9) справедлива как для частиц ПХА, так и для частиц алюминия в составе металлизированной ГКС, когда распределение частиц алюминия не зависит от распределения и размеров частиц ПХА (т.е. когда частицы ПХА и алюминия могут быть независимо размещены в объеме ГКС).

Сравнение зависимостей (1.8), (1.9) показывает, что максимальный размер наибольшего кластера контактирующих частиц алюминия растет экспоненциально с ростом эффективной концентрации алюминия в ГКС:

$$(L/D_{Al})_{\max} = 2.2 \exp(16.2\nu_{Al}^{ef}).$$

Эта зависимость позволяет оценить область применимости рассмотренного выше метода независимого размещения частиц ПХА и мелкодисперсного алюминия при моделировании структуры ГКС. Очевидно, такая процедура оправдана только в том случае, когда характерное расстояние между частицами ПХА существенно больше размеров максимального кластера частиц алюминия: $\Delta_{AP} \gg L_{\max}$, где характерное расстояние между частицами ПХА $\Delta_{AP} = k_D D_{AP}$, а коэффициент пропорциональности $k_D \sim (1/\nu_{AP} - 1)^{1/3}$.

Таким образом, независимое размещение частиц ПХА и алюминия в объеме ГКС при моделировании ее структуры возможно только в том случае, когда

$$D_{Al}/D_{AP} < (k_D/2.2) \exp(-16.2\nu_{Al}/(1-\nu_{AP})) \quad (1.10)$$

Из этого соотношения, например, следует, что при $\nu_{Al}=0.1$ и $\nu_{AP}=0.4$ структура кластеров не будет зависеть от размеров частиц ПХА, если $D_{Al}/D_{AP} < 0.035$, а при $\nu_{AP}=0.6$ и том же значении ν_{Al} – если $D_{Al}/D_{AP} < 0.007$.

Если неравенство (1.10) не выполняется, размеры и средние массы кластеров даже для ультрадисперсных ($D_{Al}/D_{AP} \rightarrow 0$) исходных частиц алюминия будут зависеть от размеров частиц ПХА.

Одной из важных характеристик кластера является среднее координационное число (среднее число контактов, приходящееся на одну частицу кластера), определяющее прочность кластера и, следовательно, прочность каркасного слоя на поверхности горения, а также склонность кластера к объединению в единую каплю после его плавления.

На рис.1.18 значками отмечены средние координационные числа C кластеров, полученных в результате моделирования структуры ГКС, в функции от числа частиц в кластере N . Оказалось, что зависимость $C(N)$ распадается на дискретное число ветвей, асимптотически приближающихся к значению $C=2$, которое также является одной из ветвей этой зависимости. В пределах каждой ветви зависимость $C(N)$ является регулярной. Разброс средних координационных чисел кластеров в ГКС проявляется в том, что они могут принадлежать разным ветвям зависимости $C(N)$.

Анализ показал, что координационное число кластера C связано с числом частиц в кластере простым соотношением

$$C = 2 + 2k/N \quad (1.11)$$

где $k = -1; 0; 1; 2; \dots$ - структурный фактор; определяющий тип кластера. Каждой ветви зависимости $C(N)$ соответствует свое значение k и свой тип кластера. На рис.1.18 зависимости (1.11) показаны линиями.

Анализ кластеров, относящихся к разным ветвям зависимости, показывает, что кластеры разного типа отличаются числом циклических структур (петель). Структурный фактор связан с числом петель s в кластере соотношением $k = s - 1$. На рис.1.19 показано несколько простейших типов кластеров, для первых трех значений параметра k , иллюстрирующих зависимость (1.11). Отметим, что зависимость (1.11) легко может быть получена теоретически мето-

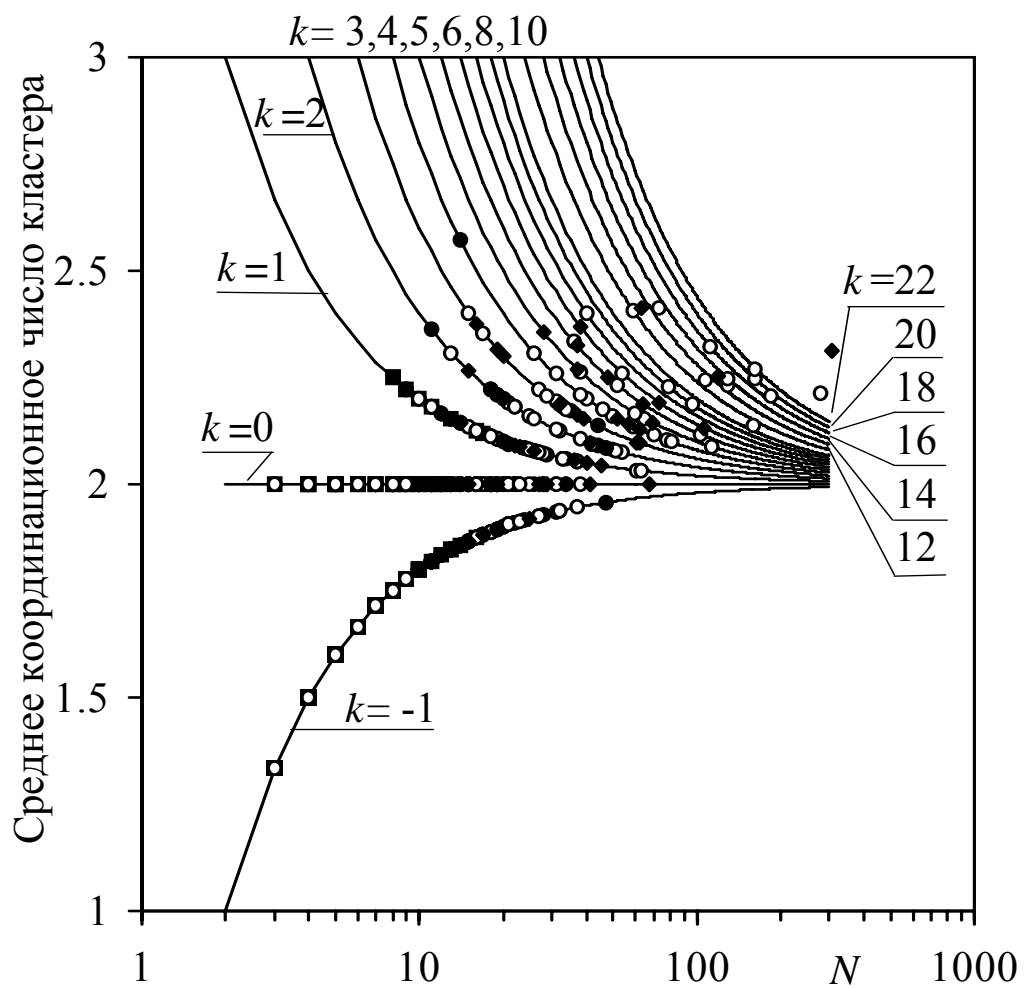


Рис.1.18. Зависимость среднего координационного числа кластера от количества в нем исходных частиц.

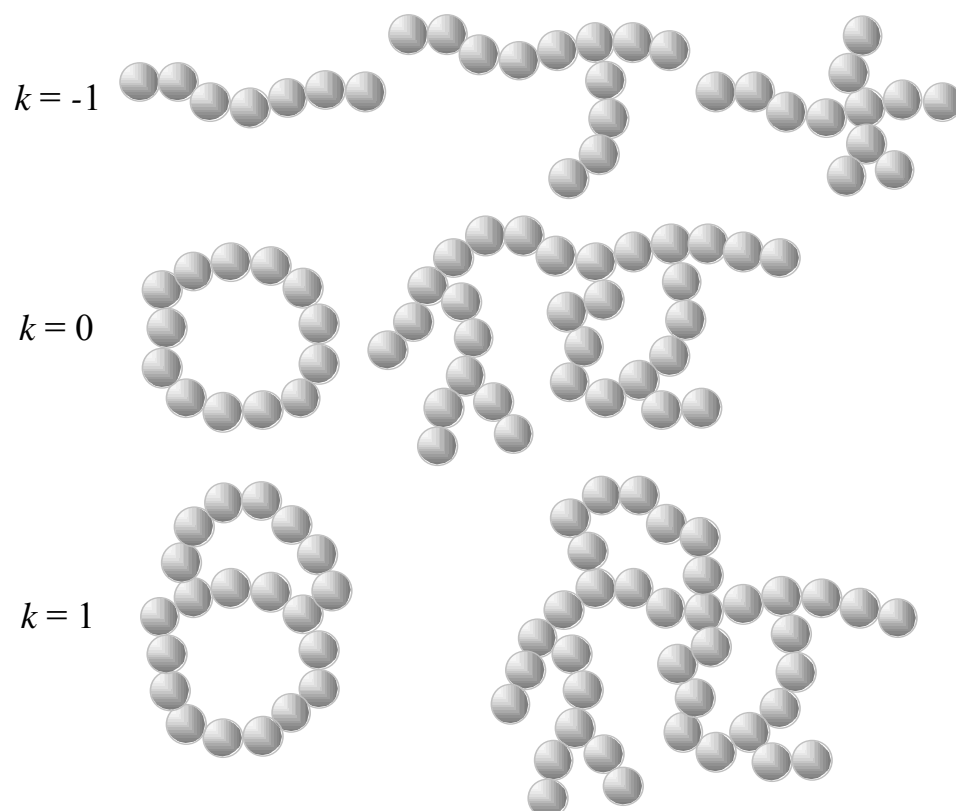


Рис.1.19. Простейшие типы кластеров для первых трех значений структурного фактора k .

дами теории графов [56].

1.2.2. ГКС с бидисперсным компонентом

Более подробно ГКС с бидисперсным наполнителем будут рассмотрены в гл.3 на примере металлизированных ГКС, содержащих порошки ПХА и алюминия.

Здесь и далее под мелкими частицами понимаются частицы алюминия, а под крупными – частицы ПХА и других неметаллических компонентов ГКС. Вместе с тем, к таким системам могут быть отнесены и безметалльные ГКС, содержащие ПХА двух существенно разных фракций.

Для простоты считается, что порошки ПХА и алюминия имеют узкие фракции, поэтому все частицы в пределах одного типа считаются одинаковыми.

При моделировании структуры металлизированной ГКС методом вязкой суспензии проводилось совместное размещение частиц двух типов в заданном объеме. Задача решалась в безразмерном виде, когда все линейные размеры отнесены к диаметру крупных частиц. Таким образом, частицы ПХА имели диаметр, равный единице, а частицы алюминия – диаметр $d_{Al} < 1$.

На рис.1.10 показана трехмерная структура ГКС, содержащей частицы ПХА и Al, полученная методом вязкой суспензии. В общем случае достаточно трудно показать трехмерное изображение ГКС; структуру таких ГКС можно представить, рассматривая бинарные системы дисков (рис.1.7-1.9). Распределение частицы алюминия в объеме ГКС аналогично распределению мелких частиц на этих рисунках. Частицы алюминия также неравномерно распределены по объему ГКС, группируясь в кластеры контактирующих частиц, расположенные между частицами окислителя. Чем больше объемная концентрация окислителя и алюминия, тем более неравномерно распределен алюми-

ний в объеме ГКС. Форма кластеров и число частиц, входящих в них, являются случайными.

В результате проведенных расчетов было установлено, что кластеры контактирующих частиц алюминия, также имеют фракталоподобную структуру и описываются соотношением (1.9). В частности, для $\nu_{AP}=0.38$ и разных значениях ν_{Al} и d_{Al} было получено $A=0.8$, $D=1.8$. Таким образом, наличие крупных частиц ПХА несколько уменьшает фрактальную размерность кластеров.

Было установлено, что кластеры контактирующих частиц алюминия имеют ту же статистическую структуру, что и в отсутствии частиц ПХА. В частности, координационное число кластеров описывается зависимостью (1.11).

С увеличением концентрации алюминия в ГКС увеличиваются размеры максимального кластера.

Анализ результатов показал, что при малых объемных концентрациях ($\nu_{Al}^{ef} \leq 0.08$) основная масса алюминия приходится на кластеры, содержащие не более 10-20 частиц. Однако уже при $\nu_{Al}^{ef} \approx 0.17$ более 70% массы алюминия, содержащегося в топливе, сосредоточено в одном крупном кластере, обеспечивающем связность системы. При спекании частиц такой системы будет получен монолит (каркас), содержащий внутри себя вкрапления (не связанных с ним) более мелких кластеров.

Для рассмотренной системы, начиная с концентрации $\nu_{Al}^{ef} \approx 0.17$, размеры наибольшего кластера совпадают с размерами всей системы. Таким образом, для плотностей заполнения $\nu_{Al}^{ef} \geq 0.17$ в системе образуется перколяционный кластер, простирающийся на всю систему и обеспечивающий ее связность. При сгорании такого топлива может образовываться твердый несгоревший остаток (каркас), форма которого повторяет форму заряда твердого топлива [35,61,115].

При плотностях заполнения $\nu_{Al}^{ef} < 0.15$ вероятность образования кластера, охватывающего всю систему, близка к нулю. При плотностях заполнения в

диапазоне $\nu_{Al}^{ef} \approx 0.15...0.17$ наблюдаются значительные колебания размеров наибольших кластеров: от опыта к опыту в системе могут образовываться как небольшие кластеры, имеющие размеры, существенно меньше размеров системы, так и крупные кластеры, охватывающие всю систему. Флуктуации убывают с ростом размеров системы и можно утверждать, что для системы бесконечного объема будет существовать пороговое значение концентрации, близкое к $\nu_{Al}^{ef} \approx 0.17$, выше которого в системе с вероятностью единица образуется связный кластер, охватывающий всю систему. Таким образом, многие статистические свойства, установленные для ГКС с монодисперсными частицами остаются справедливыми и для ГКС с бидисперсными наполнителями.

Заметим, что многие свойства ГКС определяются кластерами контактирующих частиц алюминия. К таким свойствам относятся, например, теплопроводность и электропроводность ГКС. Контактующие частицы алюминия образуют мостики, способствующие повышению тепло- и электропроводности материала. Электропроводность неметаллизированных ГКС близка к нулю. Добавление металла в малых концентрациях ($\nu_{Al}^{ef} < 0.15$) не приводит к заметному изменению электропроводности ГКС. Если объемная концентрация металла превышает значение $\nu_{Al}^{ef} = 0.17$, в системе образуются цепочки контактирующих частиц, пересекающие весь образец, что приводит к качественному изменению электропроводности. Дальнейшее повышение концентрации металла в ГКС приводит к плавному увеличению электропроводности материала, но со значительно большим градиентом, чем в «допороговой» области. Для концентраций алюминия в диапазоне $\nu_{Al}^{ef} \approx 0.15...0.17$ должны наблюдаться существенные флуктуации электропроводности ГКС, связанные с тем, что вероятность образования цепочки контактирующих частиц, пересекающей весь образец ГКС, меньше единицы.

1.3. Описание структуры ГКС методами кинетической теории

Динамическая система, описываемая уравнениями (1.1), (1.2) напоминает систему молекул, а метод вязкой суспензии аналогичен методу молекулярной динамики в кинетической теории. Разница заключается в том, что в методе вязкой суспензии не учитываются инерционные эффекты, но учитывается вязкое трение. В общем случае описание коллективных (статистических) свойств системы частиц в ГКС подобно описанию коллективных свойств системы атомов и молекул. Это позволяет применить методы статистической физики к описанию структуры и свойств ГКС, состоящих из твердых частиц. Отличие системы атомов и молекул от ГКС заключается в том, что в последних отсутствует тепловое движение частиц, а динамическая система используется только как алгоритм для размещения частиц в пространстве.

Тем не менее, сходство динамических систем позволяют использовать одинаковые методы для их описания.

1.3.1. Общие свойства динамической системы

Рассмотрим некоторые общие свойства динамической системы, описываемой уравнениями (1.1), (1.2), с точки зрения теории динамических систем [73,79,95].

Уравнения (1.2) можно записать в виде

$$\frac{d \mathbf{x}_i}{d t} = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{x}_i} \quad (1.12)$$

где

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(r_i + r_j - |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| \right) \Delta_{ij} \quad (1.13)$$

Как показано в разделе 1.1, уравнения (1.12), (1.13) описывают эволюцию

в сильно вязкой среде, системы точек (центров частиц), взаимодействующих посредством центральных потенциальных сил.

Для того, чтобы во всех точках пространства система уравнений (1.12), (1.13) приводила к уравнениям (1.2), постулируем дополнительное условие

$$\lim_{r_{ij} \rightarrow r_i + r_j} [(r_i + r_j - r_{ij})(d\Delta_{ij}/dr_{ij})] = 0 \quad (1.14)$$

Отметим, что условие (1.14) является формальным и не влияет на результаты численного моделирования; оно необходимо только для обоснования перехода от уравнений (1.12), (1.13) к уравнению (1.2).

Легко видеть, что система уравнений (1.12), (1.13) не является гамильтоновой [73,79,95].

Из уравнений (1.12) следуют перечисленные ниже свойства.

1. Из условия

$$\sum_i (\partial U / \partial \mathbf{x}_i) = 0$$

вытекает

$$\frac{d \mathbf{x}_0}{d t} = 0 \quad (1.15)$$

где

$$\mathbf{x}_0 = \sum_i \mathbf{x}_i \quad (1.16)$$

Другими словами, координата \mathbf{x}_0 «центра системы» в процессе эволюции не изменяется и, следовательно, является первым интегралом системы уравнений (1.12).

2. Из уравнения (1.2) следует соотношение

$$\frac{d U}{d t} = \sum_i \frac{\partial U}{\partial \mathbf{x}_i} \frac{d \mathbf{x}_i}{d t} = - \sum_i \left| \frac{\partial U}{\partial \mathbf{x}_i} \right|^2$$

Из него видно, что

$$\frac{dU}{dt} \leq 0 \quad (1.17)$$

Таким образом, в процессе эволюции системы функция U монотонно убывает, и система стремится к состоянию с минимумом «потенциальной энергии» U . С практической точки зрения это означает, что алгоритм размещения частиц в пространстве, основанный на решении системы уравнений (1.12) оптимален: на каждом шаге расчета система монотонно стремится к состоянию равновесия.

Легко видеть, что система (1.12), (1.13) имеет глобальный минимум $U = 0$ в равновесном состоянии, когда ни одна пара частиц не пересекается (если такое состояние возможно). Следует иметь в виду, что, вообще говоря, существует не одно равновесное состояние, отвечающее глобальному минимуму $U = 0$, а континуум таких состояний. Чем дальше система находится от состояния с плотной упаковкой, тем шире континуум равновесных состояний с глобальным минимумом «энергии» $U = 0$. Но кроме этого, в фазовом пространстве $\{\mathbf{x}_i\}$, формально, возможны стационарные точки, не совпадающие с глобальным минимумом, в которых, тем не менее

$$\frac{\partial U}{\partial \mathbf{x}_i} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{dU}{dt} = 0 \quad (1.18)$$

В этих состояниях некоторые частицы могут пересекаться, но при этом они должны взаимно уравниваться. Очевидно, это возможно только при размещении частиц в области с конечными размерами, имеющими твердые границы или периодические граничные условия. Если размещение данной системы частиц в заданной области возможно (т.е. объемная концентрация частиц меньше, чем при плотной упаковке), стационарные точки (1.18) с $U \neq 0$ не являются локальными минимумами, а представляют собой седловые точки функции U в фазовом пространстве $\{\mathbf{x}_i\}$. В любом случае, учитывая, что стационарные точки с $U \neq 0$ дискретны, а области глобального минимума «потенци-

альной энергии» непрерывны, легко видеть, что вероятность того, что система в процессе эволюции попадет в одну из стационарных точек $U \neq 0$, близка к нулю. По-видимому, этим объясняется тот факт, что многочисленные расчеты системы уравнений (1.1), (1.2) для разных систем всегда приводили к одному из состояний равновесия с глобальным минимумом $U = 0$.

Заметим, что, вообще говоря, система уравнений (1.1), (1.2), как и другие известные динамические системы [79], может иметь и нестационарные аттракторы, когда система не приходит к состоянию равновесия с пересекающимися частицами, а находится в непрерывном (часто хаотическом) движении. Отметим, что многочисленные расчеты также не выявили наличие таких аттракторов. По-видимому, нестационарные аттракторы возможны только в системах, у которых объемная концентрация частиц превышает концентрацию, соответствующую плотной упаковке, т.е. в системах, которые не имеют ни одного равновесного состояния с глобальным минимумом «потенциальной энергии» $U = 0$. Такие системы не представляют интереса с точки зрения моделирования структуры ГКС, и в настоящей работе не рассматриваются. Хотя, следует отметить, что с точки зрения теории динамических систем [79] они представляют несомненный интерес.

Можно сделать следующий вывод: если в системе, описываемой уравнениями (1.1), (1.2), возможно хотя бы одно состояние с глобальным минимумом «потенциальной энергии», она его обязательно достигнет.

3. Теорема Лиувилля [73] для системы уравнений (1.1), (1.2) не выполняется.

В самом деле, дивергенция скорости $\mathbf{v} = \{\mathbf{v}_i \equiv d\mathbf{x}_i/dt\}$ в фазовом пространстве $\mathbf{x} = \{\mathbf{x}_i\}$, как следует из уравнений (1.2), (1.12), (1.13), равна

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = \sum_i (\partial \mathbf{v}_i / \partial \mathbf{x}_i) = - \sum_i (\partial^2 U / \partial \mathbf{x}_i \partial \mathbf{x}_i) = \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \frac{\Delta_{ij}}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \geq 0 \quad (1.19)$$

Это означает, что фазовый объем, занимаемый системой, с течением вре-

мени увеличивается, что, впрочем, очевидно, так как частицы за счет отталкивания расходятся.

1.3.2. Кинетическое уравнение для функций распределения

Рассмотрим общую задачу.

Имеется система частиц, между которыми действуют парные потенциальные силы взаимодействия $\mathbf{F}_{ij}(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) = -\partial U_{ij}(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)/\partial \mathbf{x}_i$. Кроме этого, будем считать, что на каждую частицу действует случайная сила $\mathbf{f}_i(t)$ с нулевым средним (броуновская сила), причем броуновские силы для разных частиц - статистически независимые и изотропные. Это позволяет ввести коэффициент диффузии i -той частицы [155]

$$D_i = \frac{1}{3\mu_i^2} \int_0^\infty \langle \mathbf{f}_i(t) \mathbf{f}_i(t - \tau) \rangle d\tau$$

Если частицы находятся в сильно вязкой среде, их движение описывается уравнением Ланжевена [155]

$$\mu_i \mathbf{v}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij} + \mathbf{f}_i \quad (1.14)$$

где μ_i - коэффициент трения i -той частицы.

Очевидно, при $\mu_i \equiv 1$; $\mathbf{f}_i \equiv 0$ и силе $\mathbf{F}_{ij} = \frac{(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \Delta_{ij}$, уравнения (1.12) опи-

сывают размещение частиц в заданной области пространства методом вязкой суспензии. В такой системе, вообще говоря, существует конечная вероятность контактов между частицами. Отметим, что методом вязкой суспензии можно моделировать и пористые системы, образованные спекшимися частицами. Для этого необходимо разместить частицы в объеме с концентрацией $\nu > \nu_{cr}$ (при меньших ν пористая система не может существовать), выделить перколяционный (наибольший) кластер и удалить все остальные кластеры, не связанные с

перколяционным. Выделенный перколяционный кластер и будет моделировать пористую систему, образованную спекшимися сферическими частицами.

Возможен и другой предельный случай. Если задать $\mathbf{f}_i \neq 0$ или

$$\mathbf{F}_{ij} = \frac{(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \Delta_{ij} + \mathbf{Q}_{ij}, \text{ где } \mathbf{Q}_{ij} - \text{некоторая слабая дальнодействующая сила, та-}$$

кая, что $|\mathbf{Q}_{ij}| \ll 1$, то уравнения (1.12) могут использоваться для моделирования структуры ГКС с равномерным распределением частиц и нулевой (или очень малой) вероятностью контактов между частицами. Это соответствует, например, ГКС полученным методом «желатинизации» [35].

Введем фазовую плотность системы, которая пропорциональна плотности вероятности $P(\mathbf{x}, t)$ нахождения системы в заданной точке фазового пространства. Для фазовой плотности, как и для плотности вероятности $P(\mathbf{x}, t)$ можно записать уравнение неразрывности [15,16,128]

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{v}^d P}{\partial \mathbf{x}} + \sum_i D_i \nabla_i^2 P = 0 \quad (1.14)$$

которое можно рассматривать как уравнение Фоккера-Планка для системы взаимодействующих частиц [155], где

$$\mathbf{v}^d \equiv \{(1/\mu_i) \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}\}$$

Вводя производную по времени вдоль фазовой траектории $d/dt = \partial/\partial t + \mathbf{v} \partial/\partial \mathbf{x}$, из уравнения (1.14) при $D_i \equiv 0$ ($\mathbf{f}_i \equiv 0$; $\mathbf{v}^d \equiv \mathbf{v}$) получим

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dt} = -\text{div } \mathbf{v} \leq 0 \quad (1.15)$$

Отсюда также следует, что вдоль фазовой траектории элементарный фазовый объем системы увеличивается, а фазовая плотность уменьшается.

Начальным условием для уравнения (1.14), (1.15) является случайное размещение частиц в заданной области; только после этого система начинает эво-

люцию в соответствии с уравнениями (1.1), (1.2). Это означает, что начальные координаты частиц \mathbf{x}_i являются случайными, независимыми и распределены равномерно в заданной области пространства. Если V - объем области, в которой производится размещение N частиц, можно записать начальное условие для функции $P \equiv P_N$:

$$P_N(\mathbf{x}, t=0) = V^{-N} \quad (1.16)$$

Формальное решение уравнения (1.15) с начальным условием (1.16) имеет вид

$$P_N(\mathbf{x}, t) = V^{-N} \left\langle \exp \left(- \int_0^t \text{div } \mathbf{v} dt \right) \right\rangle \quad (1.17)$$

где интеграл берется вдоль фазовой траектории, а осреднение $\langle \dots \rangle$ производится по всем случайным реализациям (по всем случайным начальным условиям).

1.3.3. Цепочка зацепляющихся кинетических уравнений

Из уравнения (1.14) может быть получена цепочка зацепляющихся уравнений для частичных функций распределения, аналогичная цепочке ББГКИ в кинетической теории [15,16,75].

Для простоты рассмотрим систему одинаковых частиц. Для нее $(1/\mu_i)\mathbf{F}_{ij} = \mathbf{F}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$ и $D_i = D$ где функция $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ и коэффициент диффузии D - одинаковые для всех частиц.

В этом случае уравнение (1.14) запишем в виде

$$\frac{\partial P_N}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i} \left(P_N \sum_{j \neq i} \mathbf{F}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \right) + D \sum_i \nabla_i^2 P_N = 0 \quad (1.18)$$

Частичные функции распределения, как обычно, определяются соотношением

$$P_S(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_S) = \int P_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_S, \mathbf{x}_{S+1}, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_{S+1} \dots d\mathbf{x}_N \quad (1.19)$$

Интегрируя уравнение (1.18) по координатам некоторых частиц, получим систему зацепляющихся уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_s}{\partial t} + \sum_{i=1}^s \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i} \left(P_s \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^s \mathbf{F}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \right) + \\ (N-s) \sum_{i=1}^s \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i} \left(\int P_{s+1} \mathbf{F}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_{s+1}) d\mathbf{x}_{s+1} \right) + D \sum_i \nabla_i^2 P_s = 0 \end{aligned} \quad (1.20)$$

Здесь учтена симметрия функций $P_S(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_S)$ по любой паре координат.

Система уравнений (1.20) для частичных функций распределения $P_S(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_S)$, $s = 1, \dots, N$, аналогична системе зацепляющихся уравнений БГКИ в кинетической теории.

В частности, для $s=1$ и $s=2$, имеем

$$\frac{\partial P_1}{\partial t} + (N-1) \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \int P_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \mathbf{F}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') d\mathbf{x}' + D \nabla^2 P_1 = 0 \quad (1.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_2}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_1} (P_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \mathbf{F}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_2} (P_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \mathbf{F}(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1)) + \\ (N-2) \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_1} \left(\int P_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}') \mathbf{F}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}') d\mathbf{x}' \right) + \\ (N-2) \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_2} \left(\int P_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}') \mathbf{F}(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}') d\mathbf{x}' \right) + D \nabla_1^2 P_2 + D \nabla_2^2 P_2 = 0 \end{aligned} \quad (1.22)$$

1.3.4. Решение кинетических уравнений

Для замыкания и решения системы уравнений (1.20) можно использовать методы, разработанные в кинетической теории [15,16,75].

Для размещения одинаковых частиц в пространстве необходимо принять

$D=0$ и $\mathbf{F}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) = \frac{(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \Delta_{ij}$. В частности, для равномерного размещения

частиц в пространстве функция распределения $P_1 = const$, а функция P_2 зависит только от расстояния между частицами. В этом случае уравнение (1.21) превращается в тождество.

При моделировании структуры ГКС с помощью кинетических уравнений (1.20) возникают те же трудности, что и при моделировании системы атомов в кинетической теории. Поэтому, рассмотрим приближенное моделирование двухчастичной функции P_2 для малых объемных концентраций частиц.

Вместо функции распределения P_2 будем рассматривать связанную с ней корреляционную функцию $g(r)$.

Рассмотрим систему одинаковых частиц диаметра d_0 , размещенных в пространстве с объемной концентрацией ν . Прежде всего, отметим, что алгоритм вязкой суспензии предполагает конечную вероятность существования контактирующих частиц: контактировать между собой будут, в первую очередь, те частицы, которые в начальный момент (т.е. после случайного начального размещения центров частиц в объеме) пересекались.

Можно ввести вероятность $P_c(n)$ того, что данная частица контактирует ровно с n частицами. Эта функция описывает распределение координационных чисел в системе; для некоторых частных случаев графики этой функции приведены на рис.1.6, 1.11. Очевидно, среднее координационное число всей системы

частиц $p_c = \sum_{n=1}^{\infty} n P_c(n)$. В предположении, что число контактов подчиняется распределению Пуассона, показано, что среднее координационное число связано с объемной концентрацией частиц в системе соотношением [42,43]

$$p_c = -8 \ln(1 - \nu)$$

Для каждой выбранной частицы остальные частицы системы можно разбить на две группы. К первой группе относятся частицы, контактирующие с данной (если такие существуют). Очевидно, на N рассмотренных частиц будет

приходиться Np_c частиц, контактирующих с ними. Ко второй группе относятся частицы, не контактирующие с данной и по условию равномерно распределенные во всей оставшейся части пространства (при условии, что они не пересекаются).

В соответствии с определением (1.3) среднее число частиц внутри шарового слоя радиуса r и толщиной $r+dr$ вокруг данной частицы будет

$$dN(r) = g(r)4\pi r^2 dr \quad (1.23)$$

Тогда, в соответствии со сказанным выше, парную корреляционную функцию можно представить в виде

$$g(r) = (p_c / 4\pi d_0^2) \delta(r - d_0) + g_*(r) \quad (1.24)$$

где $\delta(r)$ - дельта-функция; $g_*(r)$ - некоторая непрерывная функция.

Первое слагаемое (1.24) описывает вклад в корреляционную функцию частиц, контактирующих с данной; второе слагаемое – вклад частиц второй группы (не контактирующих с данной). Таким образом, $g_*(r)$ представляет собой парную корреляционную функцию системы, рассчитанную без учета частиц, контактирующих с данной.

Определим функцию $g_*(r)$.

Рассмотрим произвольно выбранную частицу 1 (рис.1.20). Проведем вокруг нее шаровой слой радиуса $r > d_0$ и толщиной dr . В соответствии с (1.23), (1.24) для N выбранных частиц 1 среднее число частиц 2, центры которых попадают в этот шаровой слой, равно

$$dN_N^*(r) = Ng_*(r)4\pi r^2 dr \quad (1.25)$$

Рассмотрим влияние третьей частицы на корреляционную функцию. Пусть частица 3 находится от данной частицы 1 на расстоянии R (рис.1.20). Тогда не весь объем шарового слоя будет доступен частице 2: она не может находиться внутри сектора с углом полураствора α . Это означает, что для N частиц 1 суммарный объем шаровых слоев, доступный для размещения частиц 2, будет ра-

вен

$$dV_N(R) = \begin{cases} \left[4\pi r^2 N - 2\pi r^2 (1 - \cos \alpha(r, R)) dN_N(R) \right] dr, & \text{если } r - d_0 < R < r + d_0 \\ 4\pi r^2 N dr, & \text{если } R < r - d_0 \text{ или } R > r + d_0 \end{cases}$$

(1.26)

где $dN_N(R)$ - число частиц 3, центры которых находятся в шаровых слоях $[R, R+dR]$ вокруг N частиц 1;

$$1 - \cos \alpha(r, R) = (d_0^2 - (R - r)^2) / 2Rr \quad (1.27)$$

В соответствии с определением (1.23)

$$dN_N(R) = Ng(R) 4\pi R^2 dR \quad (1.28)$$

Заметим, что в формуле (1.25) стоит $g_*(r)$, а в формуле (1.28) - $g(R)$.

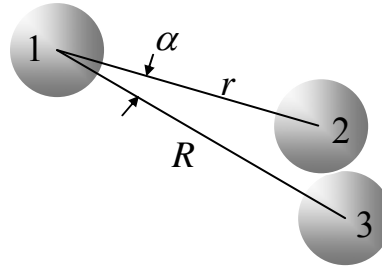


Рис.1.20. К выводу уравнения для парной корреляционной функции $g(r)$.

Так как частица 3 может находиться в любом месте, для нахождения суммарного объема шаровых слоев радиуса r , доступного частице 2, необходимо просуммировать соотношение (1.26) по всем допустимым R с учетом (1.27), (1.28). Заметим, при этом, что всегда $R \geq 1$. Таким образом, для объема шарового слоя, доступного частице 2, получим выражение

$$dV_N = \left[4\pi r^2 N - 4\pi^2 n r N \int_{a(r)}^{r+d_0} (d_0^2 - (R - r)^2) R g(R) dR \right] dr \quad (1.29)$$

где

$$a(r) = \begin{cases} d_0, & \text{если } d_0 < r \leq 2d_0 \\ r - d_0, & \text{если } r > 2d_0 \end{cases} \quad (1.30)$$

По определению, суммарное число частиц 2 в объеме dV_N рассматриваемых шаровых слоев равно

$$dN_N^* = n_* dV_N \quad (1.31)$$

где n_* - концентрация частиц, не учитывающая контактирующие частицы; она будет определена далее.

Учитывая, что это же число частиц определяется соотношением (1.25), получим уравнение для функции $g_*(r)$:

$$g_*(r) = (n_*/n) - (\pi n/r) \int_{a(r)}^{r+d_0} (d_0^2 - (R-r)^2) R g(R) dR \quad (1.32)$$

Заметим, что в уравнении (1.32) вместо множителя n_* используется множитель n . Это в некоторой степени искусственный прием, позволяющий в дальнейшем избежать результатов, не имеющих физического смысла, но он оправдан тем, что рассматриваемая схема является приближенной и соответствует малым концентрациям n , когда $n \approx n_*$, поэтому проведенная замена скажется на эффектах высокого порядка.

Подставляя в правую часть соотношение (1.24), получим

$$g_*(r) = (n_*/n) - (p_c/4d_0)I(r)(2d_0 - r) - (\pi n/r) \int_{a(r)}^{r+d_0} (d_0^2 - (R-r)^2) R g_*(R) dR \quad (1.33)$$

где

$$I(r) = \begin{cases} 1, & \text{если } r \leq 2d_0 \\ 0, & \text{если } r > 2d_0 \end{cases} \quad (1.34)$$

Из (1.24) следует, что

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = \lim_{r \rightarrow \infty} g_*(r) = 1 \quad (1.35)$$

Для $r \leq 2d_0$ уравнение (1.33) можно записать в виде

$$g_*(r) = (n_*/n) - (p_c/4d_0)(2d_0 - r) - (\pi n/r) \int_{d_0}^{r+d_0} (d_0^2 - (R-r)^2) R g_*(R) dR \quad (1.36)$$

Аналогично, для $r > 2d_0$ имеем

$$g_*(r) = (n_*/n) - (\pi n/r) \int_{r-d_0}^{r+d_0} (d_0^2 - (R-r)^2) R g_*(R) dR \quad (1.37)$$

Перейдем к безразмерным переменным, отнеся все линейные размеры к диаметру частиц d_0 , при этом, оставим для безразмерного радиуса прежнее обозначение r . Тогда уравнения (1.36), (1.37) запишем в виде:

для $r \leq 2$

$$g_*(r) = (v_*/v) - (p_c/4)(2-r) - (6v/r) \int_1^{r+1} (1 - (R-r)^2) R g_*(R) dR \quad (1.38)$$

для $r > 2$

$$g_*(r) = (v_*/v) - (6v/r) \int_{r-1}^{r+1} (1 - (R-r)^2) R g_*(R) dR \quad (1.39)$$

где $v = n\pi d_0^3/6$ - объемная концентрация частиц в пространстве; $v_* = n_*\pi d_0^3/6$.

Учитывая предел (1.35), из уравнения (1.39) получим

$$v_*/v = 1 + 8v \quad (1.40)$$

при этом, уравнение (1.39) имеет тривиальное решение

$$g_*(r) = 1 \quad \text{при } r > 1 \quad (1.41)$$

Если бы перед интегралами в уравнении (1.32) стоял множитель v_* , а не v , вместо соотношения (1.40) имело бы место соотношение $v_*/v = (1 - 8v)^{-1}$ и при $v \geq 1/8$ все дальнейшие результаты не имели бы физического смысла.

Из рис.1.11а следует, что вплоть до $v=0.3$ функция $g_*(r)$ слабо отличается от единицы. Это позволяет разложить функцию $g_*(r)$ при $r \leq 1$ по степеням v :

$$g_*(r) = 1 + v g_{*1}(r) + v^2 g_{*2}(r) + \dots \quad (1.42)$$

где $g_{*1}(r), g_{*2}(r), \dots$ - некоторые функции.

Подставляя (1.42), в уравнение (1.38) с учетом (1.40), в первом приближении получим решение для $r \leq 2$

$$g_*(r) = 1 + 8v \left(1 - \frac{3}{4}r + \frac{1}{16}r^3 \right) - (2-r)p_c/4 \quad (1.43)$$

При $p_c = 0$, т.е. в отсутствие контактирующих частиц, решение (1.43) переходит в точное аналитическое решение для системы твердых сфер единичного радиуса, полученное в кинетической теории [15].

Подставляя (1.41), (1.43) в уравнение (1.38), после простых преобразований получим

$$v^2 g_{*2}(r) = -\frac{v^2}{r} \left[-\frac{162}{35} + 17r - \frac{33}{5}r^2 \right] + \frac{vp_c}{r} \left[-\frac{19}{20} + \frac{11}{4}r - r^2 \right] \quad (1.44)$$

На рис.1.21 показаны функции $g_*(r)$ для системы твердых сфер при $v=0.1$. Линией 1 показано второе приближение функции $g_*(r)$, рассчитанное по формулам (1.42)-(1.44); линия 2 показывает эту же функцию, полученную прямым расчетом методом вязкой суспензии. Для сравнения на рис.1.21 приведена функция (1.43) при $p_c = 0$, соответствующая первому приближению, полученному в кинетической теории, для системы атомов с нулевой вероятностью контактов (линия 3). Видно, что функция (1.42)-(1.44) качественно правильно описывает «экспериментальную» корреляционную функцию $g_*(r)$ (в частности, скачок при $r=2$), но полного количественного совпадения получить не удастся. Это связано с тем, что разложение функции $g_*(r)$ по степеням v требует разложения в ряд функции $(1 - 8v)^{-1}$, но при $v=0.1$ величина $8v$ уже не может считаться малой и, по-видимому, второе приближение не достаточно для количественного совпадения. Кроме того, уравнение (1.33) соответствует только парным контактам частиц и не учитывает контакты более высокого порядка, что также вносит ошибку в расчетное значение функции $g_*(r)$.

Вместе с тем, сравнение линий 1,2 и линии 3 (рис.1.21) показывает, что ненулевая вероятность контактов частиц в системе ($p_c \neq 0$) существенно изменяет корреляционную функцию $g_*(r)$. Этим объясняется качественное отличие

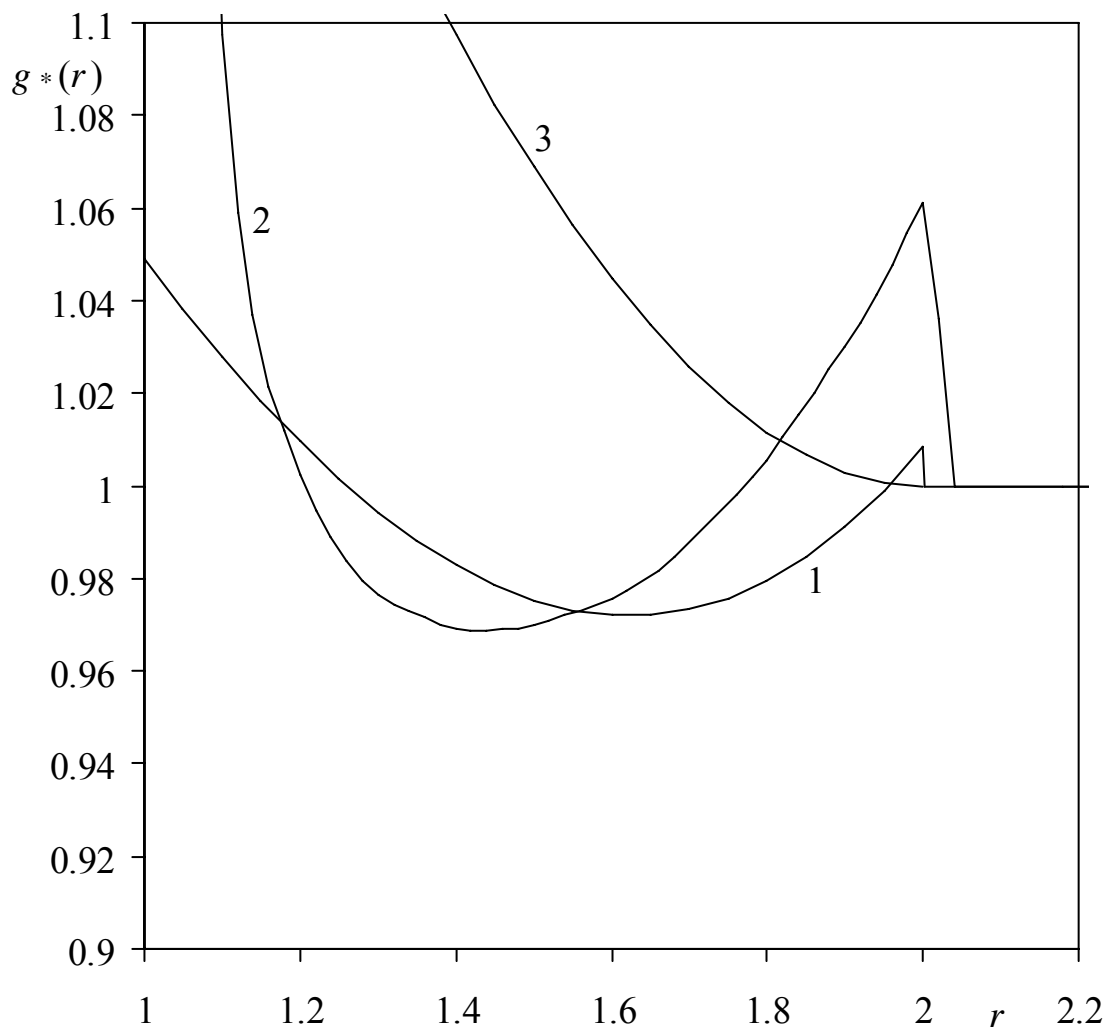


Рис.1.21. Сравнение теоретической (во втором приближении) парной корреляционной функции $g_*(r)$ системы одинаковых сфер (линия 1) и полученной прямым расчетом методом вязкой суспензии (линия 2) для $\nu=0.1$. Линия 3 – первое приближение для $p_c \equiv 0$.

парной корреляционной функции, полученной методом вязкой суспензии, от парной корреляционной функции системы твердых сфер, полученной в кинетической теории (линия 3).

Отметим, что уравнение (1.33) может быть использовано для описания химически реагирующего газа. В самом деле, пусть имеются атомы некоторого газа, которые могут вступать в реакцию, образуя соединение из двух атомов. Рассматривая атомы как твердые сферы и обозначая через p_c вероятность образования химического соединения из двух атомов, при малых концентрациях мы получим рассмотренную выше задачу. Следовательно, система химически реагирующих газов в приближении твердых сфер также описывается парной корреляционной функцией (1.24), (1.42)-(1.44), которая качественно отличается от парной корреляционной функции для нереагирующих газов.

ВЫВОДЫ

1. Предложена аналоговая модель и новый алгоритм случайного размещения твердых сфер в пространстве (твердых дисков на плоскости), применимый для любого распределения диаметров частиц и для объемных концентраций вплоть до максимально возможных, соответствующих плотной упаковке частиц. Предложенный метод назван методом вязкой суспензии.

2. Проведено моделирование структуры гетерогенных конденсированных смесей, содержащих один или два вида монодисперсных частиц в широком диапазоне их объемных концентраций. Определены основные статистические характеристики, описывающие внутреннюю структуру ГКС. Показано, что метод вязкой суспензии позволяет моделировать возникновение регулярных структур, когда объемная концентрация частиц приближается к максимально возможной, соответствующей плотной упаковке.

3. Показано, что контактирующие частицы в ГКС образуют протяженные кластеры, размеры которых возрастают с ростом объемной концентрации частиц. Если объемная концентрация частиц в системе превышает значение $0.15...0.17$, в системе с вероятностью единица возникает перколяционный кластер, пронизывающий всю систему, способный изменить ее теплофизические и баллистические характеристики.

4. Показано, что кластеры контактирующих частиц алюминия в металлизированных ГКС имеют фракталоподобную структуру, фрактальная размерность которой изменяется от 2.0 для малых концентраций частиц алюминия в ГКС до 1.8 для относительно больших концентраций.

5. Исследована структура кластеров контактирующих частиц. Показано, что среднее координационное число кластеров, содержащих одинаковое число частиц, может принимать только дискретные значения, которые определяются наличием в структуре циклических элементов.

6. Рассмотрено моделирование структуры ГКС методами кинетической теории. Получена цепочка зацепляющихся уравнений, описывающих структуру ГКС, аналогичная цепочке ББГКИ в кинетической теории. Выведено приближенное кинетическое уравнение, описывающее структуру ГКС в приближении парных контактов между частицами. Рассмотрено приближенное решение этого уравнения, соответствующее малым объемным концентрациям частиц в системе. Показано, что наличие в системе контактирующих частиц существенно изменяет парную корреляционную функцию. В частности, показано, что парная корреляционная функция, описывающая распределение частиц в ГКС, качественно отличается от парной корреляционной функции, описывающей распределение атомов в приближении твердых сфер, полученной в кинетической теории.

7. Предложенный метод вязкой суспензии имеет широкую область применения и может быть использован также для моделирования сложных молекулярных структур (например, мономеров, полимеров, ДНК и др.) и наноструктур, в частности фуллеренов и нанотрубок [80], когда тепловое движение играет второстепенную роль по сравнению со структурными эффектами.

2. СТАЦИОНАРНОЕ ГОРЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ

Введение

В настоящей главе рассматривается стационарное горение безметалльных ГКС.

Модель БДП, предложенная в работе [140] и описывающая стационарное горение безметалльных ГКС, легла в основу многих теоретических исследований процесса горения ГКС.

Несмотря на значительный шаг вперед по сравнению с «гомогенными» моделями горения, исходная модель БДП имеет ряд недостатков, некоторые из которых отмечены в [43,147].

Некоторые из недостатков устранены в работах [141,147], однако задача описания процесса горения ГКС, содержащей полидисперсный окислитель, в полном объеме не решена до настоящего времени.

Существующие подходы к решению этой задачи, описанные в обзоре [43], основаны на различных методах осреднения вклада горящих частиц окислителя в процесс горения всей ГКС (см. также [82]).

При разработке полидисперсных моделей обычно не рассматривают структуру поверхности горения ГКС, а распределение горящих частиц окислителя по размерам отождествляют с распределением исходного порошка окислителя в ГКС.

В действительности, поверхность горения реальных ГКС имеет сложную гетерогенную структуру [127,142,143,151,152], которая определяется не только полидисперсным составом исходного порошка окислителя, но и случайным распределением окислителя по объему ГКС (см. гл.1) и неодновременностью выхода частиц окислителя на поверхность горения.

Горение ГКС происходит благодаря хаотическому распределению частиц окислителя по ее объему.

При этом, в каждый момент времени на поверхности горения ГКС имеется большое количество горящих частиц окислителя, достаточное для поддержания горения и воспламенения следующих слоев ГКС.

Таким образом, даже частицы окислителя, имеющие первоначально одинаковый размер, в один и тот же момент времени будут иметь различные поверхности горения за счет неодновременного выхода на поверхность горения ГКС.

Это приводит к неодинаковому вкладу разных частиц в массовые и тепловые потоки.

Очевидно, эта ситуация существует даже для ГКС с монодисперсным окислителем.

Известные экспериментальные данные [127,142,143,151,152] указывают на то, что частицы окислителя, имеющие разные размеры на поверхности горения ГКС, горят с разной скоростью, вследствие чего некоторые частицы выступают над поверхностью связующего, в то время как другие – углублены в нее. По этой же причине частицы разных размеров будут иметь разную температуру поверхности горения.

До настоящего времени не существовало моделей стационарного горения ГКС, учитывающих влияние размеров горящих частиц окислителя на их скорость горения и температуру поверхности горения.

Сложная гетерогенная структура поверхности горения ГКС приводит к тому, что в основе любой сколько-нибудь полной модели горения ГКС должен лежать статистический подход, учитывающий полидисперсность частиц окислителя в топливе, неодновременность их выхода на поверхность горения и взаимодействие пламени, существующего над различными частицами окислителя.

Такая модель предложена в [108,110] и в некоторой степени перекликается с идеями работы [147], однако, существенно отличается от последней методами выделения псевдотоплив, моделью взаимодействия пламени, а также учетом различия температур поверхности горения и скорости горения частиц окислителя, имеющих разные размеры на поверхности горения ГКС. Отметим, что идея разбиения ГКС с несколькими узкими фракциями окислителя на систему вложенных псевдотоплив впервые обсуждалась в работе [19].

2.1. Основные уравнения

Рассмотрим мгновенную картину поверхности горения ГКС (рис.2.1).

По аналогии с известными моделями [43,119,147] поверхность связующего считается плоской, а поверхность горения частиц окислителя – поверхностью вращения, имеющей диаметр основания D_c . Очевидно, D_c может рассматриваться как диаметр сечения частицы окислителя плоской поверхностью связующего.

В каждый момент времени статистическая структура поверхности горения ГКС может быть охарактеризована функцией распределения $F_c(D_c)dD_c$, равной доле частиц окислителя на поверхности горения ГКС, у которых диаметр основания собственной поверхности горения лежит в диапазоне $[D_c, D_c + dD_c]$.

Над каждой частицей окислителя в газовой фазе будет располагаться зона химических реакций – газовое пламя. Газовые пламена различных частиц будут взаимодействовать между собой благодаря диффузии компонентов и теплопроводности. Взаимное влияние пламени горящих частиц будет зависеть от расстояния между ними и в статистическом подходе должно описываться многочастичными функциями распределения. В частности, наиболее важной из них является двухчастичная функция распределения $F_2(D_{c1}, D_{c2}, r)dD_{c1}dD_{c2}dr$, равная доле пар частиц окислителя на поверхно-

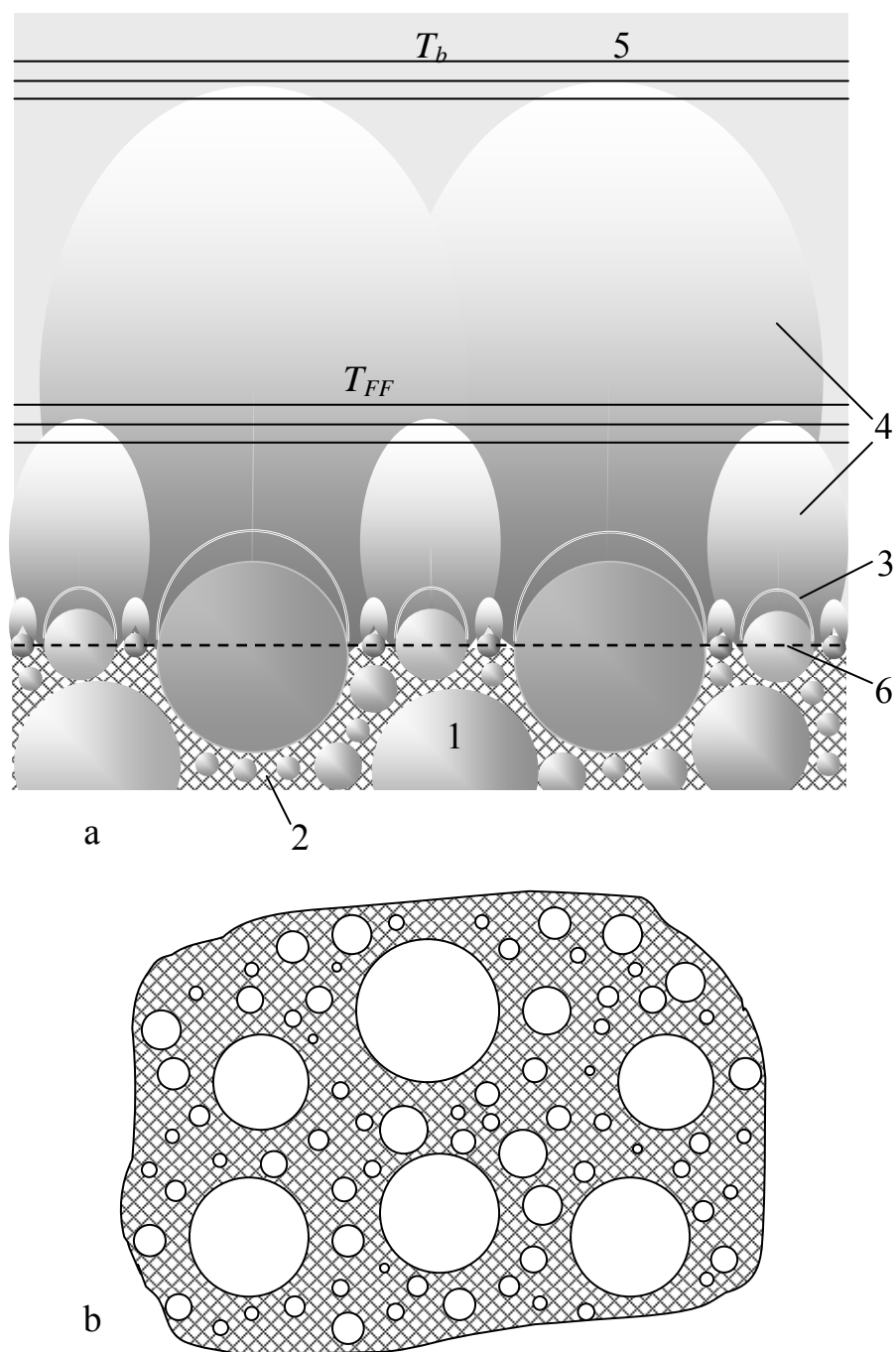


Рис.2.1. Структура пламени (а) и поверхности горения (вид сверху) (b) безметальной ГКС. 1 – частицы ПХА; 2 - связующее; 3 – первичное пламя ПХА; 4 – диффузионное пламя; 5 – смесь продуктов сгорания; 6 -поверхность горения.

сти горения ГКС, имеющих диаметры сечений в диапазонах $[D_{c1}, D_{c1} + dD_{c1}]$ и $[D_{c2}, D_{c2} + dD_{c2}]$, центры которых лежат на расстоянии $[r, r + dr]$. Функции $F_c(D_c)$ и $F_2(D_{c1}, D_{c2}, r)$ могут быть вычислены методами, описанными в гл.1, по результатам моделирования структуры ГКС методом вязкой суспензии. В предположении статистически однородного распределения частиц окислителя в объеме ГКС для функции $F_c(D_c)$ может быть получено аналитическое выражение (см. далее).

Введем понятия псевдосвязующего и псевдонаполнителя для каждого размера D_c . Будем считать, что связующее вместе с частицами окислителя, имеющими на поверхности горения ГКС диаметры сечений меньше или равные D_c , образуют псевдосвязующее, а частицы окислителя с диаметрами сечений, большими D_c , образуют псевдонаполнитель (см. рис.2.2).

Очевидно, при $D_c=0$ псевдосвязующее совпадает со связующим ГКС, а при $D_c = \infty$ (точнее, при $D_c = D_{AP\max}$, где $D_{AP\max}$ - диаметр наибольшей частицы окислителя в ГКС) - с самой ГКС.

Таким образом, поверхность горения ГКС для любого D_c может быть представлена в виде суммы поверхности горения псевдосвязующего и поверхности горения псевдонаполнителя.

Даже при неактивном связующем, начиная с некоторого D_c , псевдосвязующее становится способным к самостоятельному горению, то есть, может рассматриваться как активное.

Иное понятие псевдосвязующего (псевдотоплива) введено в работах [38, 147, 156, 200], в которых псевдосвязующее формируется из частиц наполнителя, имеющих близкие исходные размеры, и “приданной” им части связующего.

В отличие от этих работ, в настоящей работе частицы окислителя «рассортированы» по псевдосвязующим не по своим исходным размерам, а по размерам своих мгновенных поверхностей горения. Такое определение псевдосвя-

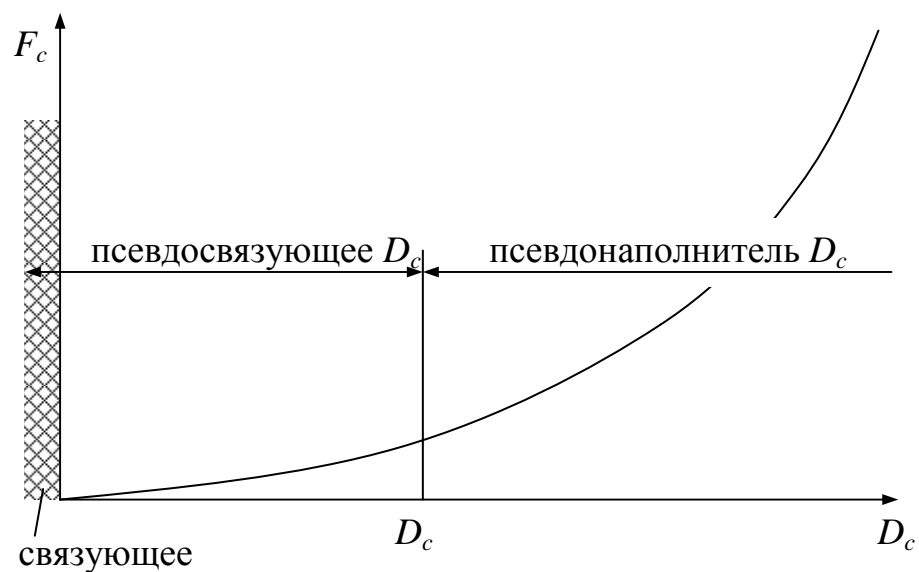


Рис.2.2. Условная схема структуры поверхности горения и разбиения ГКС на псевдосвязующее и псевдонаполнитель.

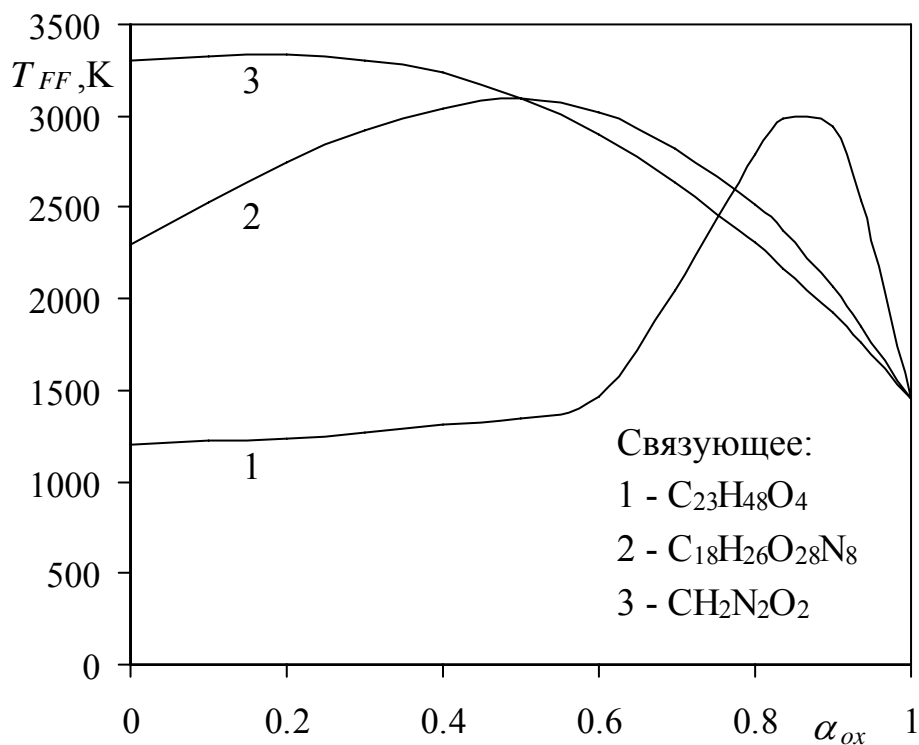


Рис.2.3. Зависимости температуры пламени псевдосвязующего от концентрации окислителя α_{ox} в продуктах разложения псевдосвязующего для разных типов связующих ГКС; окислитель – ПХА

зующих является более последовательным, так как отражает механизм участия частиц окислителя в процессе горения ГКС.

Продукты сгорания «нижнего» псевдосвязующего (с малым D_c) будут смешиваться с продуктами первичного разложения более крупных частиц окислителя и, сгорая в них, будут образовывать продукты сгорания более «высокого» псевдосвязующего (рис.2.1) и т.д.

Массовая скорость горения псевдосвязующего $m_p(D_c)$ определяется как массовый поток продуктов сгорания с единицы поверхности горения псевдосвязующего D_c , а удельная поверхность горения псевдосвязующего $S_p(D_c)$ - как доля плоского сечения ГКС, занятая этим псевдовязующим.

Таким образом, можно записать

$$S_p(D_c) = S_f + \frac{\pi}{4} N \int_0^{D_c} D_c^2 F_c(D_c) dD_c \quad (2.1)$$

где N - число частиц окислителя, горящих на единице площади поверхности горения ГКС; S_f - удельная поверхность горения связующего ГКС.

Соотношение (2.1) может быть записано в виде дифференциального уравнения

$$\frac{dS_p}{dD} = \frac{\pi}{4} N D_c^2 F_c(D_c) \quad (2.2)$$

с граничным условием

$$S_p(0) = S_f \quad (2.3)$$

Используя допущение о случайном статистически однородном распределении частиц окислителя по объему ГКС (см. гл.1), можно записать

$$S_f = (1 - \mu_{AP}) \gamma / \rho_b \quad (2.4)$$

где γ, ρ_b - плотности ГКС и связующего, соответственно; μ_{AP} - массовая доля окислителя в ГКС.

Функция $S_p(D_c)$ должна удовлетворять естественному условию

$$S_p(\infty) = 1 \quad (2.5)$$

Рассмотрим псевдосвязующее $D_c + dD_c$. Массовая скорость горения этого псевдосвязующего по определению равна

$$S_p(D_c + dD_c)m_p(D_c + dD_c) = S_p(D_c)m_p(D_c) + Nm_{ox}(D_c)S_{ox}(D_c)F_c(D_c)dD_c$$

где $m_{ox}(D_c)$ и $S_{ox}(D_c)$ - средняя удельная массовая скорость горения и средняя площадь поверхности горения частицы окислителя, имеющей диаметр сечения D_c .

Уравнение для $m_p(D_c)$ имеет вид

$$\frac{d}{dD_c}[S_p(D_c)m_p(D_c)] = Nm_{ox}(D_c)S_{ox}(D_c)F_c(D_c) \quad (2.6)$$

Заметим, что соотношение (2.6) получено из общих представлений о горении ГКС и поэтому является фундаментальным для любых полидисперсных моделей горения ГКС.

Легко видеть, что при $D_c = \infty$ массовая скорость горения псевдосвязующего равна массовой скорости горения всей ГКС

$$m = m_p(\infty) \quad (2.7)$$

а при $D_c = 0$ - массовой скорости разложения связующего

$$m_p(0) = m_f \quad (2.8)$$

Таким образом, соотношение (2.8) является граничным условием для уравнения (2.6), а соотношение (2.7) позволяет, используя решение уравнения (2.6), найти скорость горения ГКС.

Рассмотрим модель разложения связующего и частиц окислителя, соответствующих разным D_c , для полидисперсной ГКС.

Так как ГКС в целом характеризуются отрицательным кислородным балансом, любое псевдосвязующее также будет иметь недостаток окислителя. В связи с этим будем считать, что продукты разложения компонентов псевдосвязующего образуют однородную газовую смесь, содержащую неизрасходован-

ные горючие компоненты в концентрации $\alpha_f(D_c)$ и имеющую температуру $T_{FF}(D_c)$. Температура $T_{FF}(D_c)$ определяется термодинамическим расчетом по составу псевдосвязующего D_c , то есть по заданной концентрации окислителя $\alpha_{ox}(D_c)$ в продуктах разложения псевдосвязующего [147]. На рис.2.3 приведены зависимости $T_{FF}(\alpha_{ox})$ для ГКС на основе ПХА с различными связующими, полученные термодинамическим расчетом.

На следующей стадии процесса горения конечные продукты разложения псевдосвязующего D_c сгорают в конкурирующем пламени около частиц окислителя, имеющих размеры сечений на поверхности горения ГКС в диапазоне $[D_c, D_c + dD_c]$.

Будем рассматривать конкурирующее пламя в рамках уточненной модели БДП [140,147].

Считая, что интенсивное разложение к-фазы происходит в пределах узкого приповерхностного слоя, для скоростей разложения связующего и частиц окислителя будем использовать уравнения Аррениуса

$$m_f = A_f \exp(-E_f/RT_{sf}); \quad m_{ox} = A_{ox} \exp(-E_{ox}/RT_{sox}(D_c)) \quad (2.9)$$

где A_f, A_{ox}, E_f, E_{ox} - постоянные, $T_{sf}, T_{sox}(D_c)$ - температуры поверхностей горения связующего и частиц окислителя с размером D_c .

Для описания процесса разложения к-фазы, в частности ПХА, вообще говоря, могут быть использованы более сложные модели, например, [43,83]. Однако, неопределенность большинства кинетических параметров разложения к-фазы, приводящая к необходимости их подбора при проведении расчетов для согласования с экспериментальными данными, делает эти модели и модель (2.9) практически равноценными. Вместе с тем, модель (2.9) имеет ряд преимуществ по сравнению с более сложными моделями, основными из которых является простота реализации алгоритма и минимум неопределенных констант.

Температуры $T_{sf}, T_{sox}(D_c)$ определяются из баланса тепла на соответствующих поверхностях к-фазы [147]

$$c_f[T_{sf} - T_0] + Q_f = q_p(0)/m_f \quad (2.10)$$

$$c_{ox}[T_{sox} - T_0] + \Delta H_s + Q_L = q_{ox}(D_c)/m_{ox}(D_c) \quad (2.11)$$

где c_f, c_{ox} - удельные теплоемкости связующего и окислителя, соответственно; Q_f - теплота разложения связующего; Q_L - результирующий тепловой эффект реакций, протекающих на поверхности окислителя; ΔH_s - теплота образования твердого окислителя; $q_p(D_c)$ - тепловой поток, идущий из газовой фазы на прогрев единицы поверхности псевдосвязующего D_c ; $q_{ox}(D_c)$ - тепловой поток, идущий из газовой фазы на прогрев единицы поверхности горения частиц окислителя, имеющих размер сечения D_c .

При выводе уравнений (2.10), (2.11) предполагалось, что прогретый слой в к-фазе компонентов соответствует их стационарному горению. В действительности горение компонентов ГКС происходит в нестационарном режиме. Учет нестационарных эффектов при стационарном горении ГКС приводит к некоторому видоизменению уравнений (2.10), (2.11), однако, неопределенность ряда параметров, описывающих ГКС, и необходимость их подбора для согласования с экспериментальными данными позволяет неявно учесть эти эффекты. Нестационарные эффекты при горении ГКС более подробно будут исследованы в гл.4, тем не менее, следует признать, что нестационарное горение компонентов и их тепловое взаимодействие в к-фазе косвенно учитываются в моделях стационарного горения ГКС, начиная с модели БДП [140]. В самом деле, постулирование сферической поверхности горения частиц окислителя [140], которое приближенно отражает экспериментальные данные [127,142,143], уже предполагает существование неоднородного и нестационарного распределения скорости горения по поверхности горения частиц окислителя.

Для замыкания модели необходимо определить распределение тепловых потоков по поверхностям псевдосвязующих и псевдонаполнителей.

Основной вклад в тепловой поток $q_{ox}(D_c)$ вносит газовое пламя, находящееся над частицей окислителя с диаметром сечения D_c , т.е. диффузионное пламя, образующееся при горении частиц окислителя с диаметрами сечений, большими D_c . Горение частиц окислителя, имеющих диаметры сечений, меньше D_c , не оказывает непосредственного влияния на тепловой поток $q_{ox}(D_c)$, так как их пламя находится на более низком уровне. Влияние пламени более мелких частиц происходит через усредненные параметры продуктов сгорания псевдосвязующего, включающего в себя эти частицы.

Аналогично, тепловой поток $q_p(D_c)$ определяется вкладом только от диффузионного пламени при горении продуктов сгорания псевдосвязующего D_c и продуктов разложения частиц окислителя, имеющих диаметры сечений, больше D_c .

Определим $q_p(D_c)$ и $q_{ox}(D_c)$, оставаясь в рамках уточненной модели БДП [147].

Тепловой поток к поверхности частицы окислителя $q_{ox}(D_c)$ складывается из теплового потока от газового пламени над этой частицей и теплового потока от внешнего для данной частицы пламени (то есть пламени над частицами с диаметрами сечений, большими D_c). При этом, газовое пламя над частицей состоит из собственного кинетического пламени окислителя как монотоплива, а также первичного и конечного диффузионного пламени. Газообразным окислителем для конечного диффузионного пламени частицы окислителя D_c являются продукты разложения частицы, как монотоплива, а горючим - продукты сгорания псевдосвязующего D_c .

Поток от внешнего пламени в общем случае зависит от расстояния рассматриваемой частицы до частиц с диаметрами сечений, большими D_c . При

статистическом описании этого влияния необходимо пользоваться двухчастичной функцией распределения $F_2(D_{c1}, D_{c2}, r)$.

Такой подход может быть реализован, например, при прямом численном моделировании течения газовой смеси над поверхностью горения с учетом диффузии, теплопроводности и кинетики [146,165,174]. Это требует использования суперкомпьютеров при проведении расчетов (см. Введение).

Мы ограничимся приближением осредненных потоков, используя следующие допущения:

- А. тепловой поток от диффузионного пламени при горении частицы окислителя, принадлежащей диапазону $[D_c, D_c + dD_c]$, распределяется между поверхностью этой частицы и поверхностью псевдосвязующего D_c в пропорции $\beta_{ox} : (1 - \beta_{ox})$;
- В. тепловой поток от диффузионного пламени при горении частицы окислителя из диапазона $[D_c, D_c + dD_c]$, идущий на прогрев псевдосвязующего D_c , распределяется равномерно по поверхности псевдосвязующего;
- С. тепловые потоки для псевдосвязующих и псевдонаполнителей различных уровней считаются аддитивными.

Таким образом, учитывая, что частицы окислителя D_c входят в состав псевдосвязующего D_c , можно записать

$$\begin{aligned} q_{ox}(D_c) = & \beta_{ox}\beta_F Q_{PF} m_p(D_c) \exp[-\xi_{PF}(D_c)] + \\ & \beta_{ox}(1 - \beta_F) Q_{FF} m_p(D_c) \exp[-\xi_{FF}(D_c)] + \\ & (1 - \beta_F) Q_{ox} m_p(D_c) \exp[-\xi_{ox}(D_c)] + q_p(D_c) \frac{\pi D_c^2}{4 S_{ox}(D_c)} \end{aligned} \quad (2.12)$$

где β_F - доля окислителя, сгоревшего в первичном диффузионном пламени (рассчитывается по модели [147]); Q_{ox}, Q_{PF}, Q_{FF} - тепловые эффекты реакций в пламени монотоплива-окислителя, в первичном и конечном диффузионном пламени;

$$\xi_{PF} = \frac{c_p m_p(D_c)}{\lambda} x_{PF}^*; \xi_{FF} = \frac{c_p m_p(D_c)}{\lambda} x_{FF}^*; \xi_{ox} = \frac{c_p m_p(D_c)}{\lambda} x_{ox}^* \quad (2.13)$$

- безразмерные высоты соответствующего пламени; $x_{PF}^*(D_c)$; $x_{FF}^*(D_c)$; $x_{ox}^*(D_c)$
- эффективные высоты соответствующего пламени.

Первые два члена в правой части соотношения (2.12) описывают тепловые потоки от первичного и конечного диффузионного пламени; третий член соответствует собственному пламени монотоплива-окислителя. Последний член в правой части соотношения (2.12) описывает внешний для псевдосвязующего D_c тепловой поток, идущий на нагрев частицы окислителя.

Аналогично, для теплового потока $q_p(D_c)$ можно записать

$$\begin{aligned} S_p(D_c)q_p(D_c) = & S_p(D_c)q_p(D_c + dD_c) + \\ & (1 - \beta_{ox})\{\beta_F Q_{PF} m_p(D_c) \exp[-\xi_{PF}(D_c)] + \\ & (1 - \beta_F) Q_{FF} m_p(D_c) \exp[-\xi_{FF}(D_c)]\} N F_c(D_c) S_{ox}(D_c) dD_c \end{aligned}$$

Переходя к пределу, получим дифференциальное уравнение для $q_p(D_c)$

$$\begin{aligned} S_p(D_c) \frac{dq_p}{dD_c} = & -(1 - \beta_{ox})\{\beta_F Q_{PF} \exp[-\xi_{PF}(D_c)] + \\ & (1 - \beta_F) Q_{FF} \exp[-\xi_{FF}(D_c)]\} N m_p(D_c) F_c(D_c) S_{ox}(D_c) \end{aligned} \quad (2.14)$$

При выводе уравнений (2.12), (2.14) в отличие от [147] учитывался тепловой поток в к-фазу от конечного диффузионного пламени, что соответствует первоначальному варианту модели БДП [140].

Граничным условием для уравнения (2.14) будет условие при $D_c = \infty$:

$$q_p(\infty) = q \quad (2.15)$$

где q - внешний тепловой поток, подводимый к поверхности горения ГКС.

Тепловой поток q может быть, например, лучистым потоком, поглощаемым узким приповерхностным слоем ГКС, либо конвективным тепловым потоком, например, при обдуве поверхности горения горячими газами (эрозионное горение). В последнем случае предлагаемая модель может использоваться

только, если обдув поверхности горения не приводит к искажению реакционного слоя газовой фазы. В противном случае при расчете тепловых потоков из газового пламени в к-фазу необходимо учитывать искажение пламени обдувающим потоком, что может быть учтено переопределением параметров $x_{PF}^*(D_c); x_{FF}^*(D_c); x_{ox}^*(D_c)$.

Если к поверхности горения ГКС не подводится энергия извне, следует положить $q = 0$.

Параметры $x_{PF}^*(D_c); x_{FF}^*(D_c); x_{ox}^*(D_c)$, описывающие собственное пламя монотоплива-окислителя и диффузионное пламя над частицей окислителя D_c , определяются в соответствии с моделями [43,140,141,147].

Термодинамические параметры диффузионного пламени определяются массовой долей окислителя $\alpha_{ox}(D_c)$ в продуктах разложения псевдосвязующего D_c (см. рис.2.3).

Масса горючего, поступающего с поверхности псевдосвязующего D_c , равна $m_f S_f$, а соответствующая масса окислителя равна $N \int_0^{D_c} m_{ox} S_{ox} F_c dD_c$.

Очевидно, $\alpha_{ox}(D_c) = \frac{N}{m_p(D_c) S_p(D_c)} \int_0^{D_c} m_{ox} S_{ox} F_c dD_c$. Обозначая через ν_{ox} мас-

совое стехиометрическое соотношение окислителя к горючему, для массы горючего, сгоревшего в пламени псевдосвязующего D_c , запишем соотношение

$\nu_{ox}^{-1} N \int_0^{D_c} m_{ox} S_{ox} F_c dD_c$, а для массовой доли горючих компонентов, оставшихся в

продуктах сгорания псевдосвязующего D_c -

$$\alpha_f(D_c) = \frac{m_f S_f - \nu_{ox}^{-1} N \int_0^{D_c} m_{ox}(D_c) S_{ox}(D_c) F_c(D_c) dD_c}{m_p(D_c) S_p(D_c)} \quad (2.16)$$

Соотношение (2.16) может быть записано в виде дифференциального уравнения

$$\frac{d}{dD_c} [m_p(D_c)S_p(D_c)\alpha_f(D_c)] = -\nu_{ox}^{-1} N m_{ox}(D_c) S_{ox}(D_c) F_c(D_c) \quad (2.17)$$

с граничным условием

$$\alpha_f(0) = 1 \quad (2.18)$$

Один килограмм ГКС содержит μ_{AP} кг окислителя и $(1 - \mu_{AP})$ кг горючего. Так как рассматриваемые ГКС имеют отрицательный кислородный баланс, то в конечных продуктах сгорания ГКС отсутствуют окисляющие компоненты, но присутствуют горючие компоненты, т.е. при горении ГКС весь окислитель вступает в реакцию. Таким образом, при сгорании единичной массы ГКС масса прореагировавшего окислителя составит μ_{AP} , а масса прореагировавшего горючего - μ_{AP}/ν_{ox} . Масса непрореагировавшего горючего и, следовательно, массовая доля горючих компонентов в конечных продуктах сгорания ГКС при этом будет равна $(1 - \mu_{AP} - \mu_{AP}/\nu_{ox})$.

Таким образом,

$$\alpha_f(\infty) = 1 - \mu_{AP} - \mu_{AP}/\nu_{ox} \quad (2.19)$$

Эта величина является постоянной характеристикой ГКС в целом.

Неопределенной остается величина β_{ox} , которая в общем случае должна зависеть от D_c .

В уточненной модели БДП [147] параметр β_{ox} определяется неявно через соотношение неразрывностей состава ГКС: полагая отношение массовых скоростей выгорания горючего и окислителя равным отношению их массовых долей в ГКС, находится значение β_{ox} , обеспечивающее это условие. Прямое обобщение этого метода на полидисперсную модель горения ГКС возможно, если принять, что параметр β_{ox} не зависит от D_c .

В этом случае для определения β_{ox} необходимо потребовать выполнения равенства

$$\frac{N}{m_f S_f} \int_0^{\infty} m_{ox}(D_c) S_{ox}(D_c) F_c(D_c) dD_c \alpha_f(D_c) = \frac{\mu_{AP}}{1 - \mu_{AP}} \quad (2.20)$$

Сравнивая уравнения (2.20) и (2.16) с учетом условий (2.4), (2.5), (2.19), получим вместо уравнения (2.20) более простое:

$$m_p(\infty)/m_f = \gamma/\rho_b \quad (2.21)$$

Из соотношения (2.21) следует, что для определения массовой скорости горения ГКС (2.7) достаточно знать массовую скорость m_f разложения связующего (2.9), при этом, линейная скорость горения ГКС будет равна линейной скорости разложения связующего.

Разработанная модель имеет прямую аналогию с теорией турбулентности. В статистической теории турбулентности поток жидкости рассматривается как система вихрей различного масштаба: более мелкие вихри переносятся крупными, которые являются для первых фоном, при этом мелкие вихри образуют внутреннюю структуру крупных вихрей и определяют их диссипативные свойства. В работах [102,106] предложена статистическая теория распространения турбулентного фронта пламени в однородной горючей смеси, в которой, более мелкие неоднородности фронта переносятся более крупными, и одновременно образуют внутреннюю структуру крупных неоднородностей, определяя их скорость нормального распространения. Таким образом, предложенная статистическая теория стационарного горения ГКС полностью согласуется с общей концепцией статистических теорий, описывающих физические процессы, связанные с внутренней неоднородностью, характеризующейся широким спектром масштабов. Все эти теории являются иерархическими и рассматривают вложенные друг в друга неоднородности разных масштабов, при этом мелкие неоднородности формируют внутреннюю структуру крупных неоднородностей и определяют их внутренние интегральные свойства, а внешние неоднородно-

сти являются фоном на котором происходит развитие мелких неоднородностей.

2.2. Структура поверхности горения

Определим статистические и геометрические параметры горячей ГКС, необходимые для замыкания полидисперсной модели горения.

Статистические характеристики поверхности горения ГКС могут быть рассчитаны методами, изложенными в гл.1. Вместе с тем, для основных статистических характеристик, используемых в рассматриваемой модели стационарного горения ГКС, могут быть получены аналитические зависимости. Для этого воспользуемся допущением о статистически равномерном распределении частиц окислителя в объеме ГКС.

Численная функция плотности распределения (ФПР) частиц исходного порошка окислителя в ГКС по размерам задается плотностью распределения $F(D)$, где D - диаметр частицы окислителя, а их число в единице объема ГКС – величиной n , определяемой массовой долей окислителя в ГКС:

$$n = \mu_{AP} (6/\pi) (\gamma / \rho_{AP}) \int_0^{\infty} D^3 F(D) dD \quad (2.22)$$

где ρ_{AP} - плотность частицы окислителя.

Для того, чтобы частица окислителя, имевшая исходный диаметр D , находилась на поверхности горения, ее центр должен находиться в слое, ограниченном координатами $\pm D/2$ относительно поверхности связующего. Число таких частиц из диапазона $[D, D + dD]$ на единице площади поверхности горения ГКС равно $dN = nDF(D)dD$ и, следовательно,

$$N = n \int_0^{\infty} DF(D)dD \quad (2.23)$$

Чтобы частица исходного диаметра D имела на поверхности горения сечение с диаметром в диапазоне $[D_c, D_c + dD_c]$, ее центр должен находиться в слоях толщиной $dz = \frac{D_c dD_c}{2\sqrt{D^2 - D_c^2}}$, расположенных относительно поверхности связующего на расстояниях $z = \pm \frac{1}{2}\sqrt{D^2 - D_c^2}$. Общее число таких частиц на единице площади поверхности горения ГКС равно $nD_c dD_c \int_{D_c}^{\infty} \frac{F(D)dD}{\sqrt{D^2 - D_c^2}}$.

Таким образом, функция плотности распределения $F_c(D_c)$ определяется соотношением

$$F_c(D_c) = D_c \frac{n}{N} \int_{D_c}^{\infty} \frac{F(D)dD}{\sqrt{D^2 - D_c^2}} \quad (2.24)$$

Реальные ГКС обычно содержат одну или несколько узких фракций порошка окислителя. В этом случае, функция $F(D)$ описывается взвешенной суммой δ -функций:

$$F(D) = \sum_i n_i \delta(D - D_i) \quad (2.25)$$

$$n_i = \left(\bar{m}_i / D_i^3 \right) \left(\sum_i \bar{m}_i / D_i^3 \right)^{-1}$$

где \bar{m}_i - массовая доля частиц окислителя, входящих в i -тую фракцию частиц, имеющих исходный диаметр D_i ; суммирование производится по всем фракциям окислителя.

Для таких ГКС соотношения (2.22)-(2.24) с учетом (2.25) принимают вид

$$n = \mu_{AP} (6/\pi) (\gamma / \rho_{AP}) / \sum_i n_i D_i^3 \quad (2.26)$$

$$N = n \sum_i n_i D_i \quad (2.27)$$

$$F_c(D_c) = D_c \frac{n}{N} \sum_{D_i > D_c} \frac{n_i}{\sqrt{D_i^2 - D_c^2}} \quad (2.28)$$

В соотношении (2.28) суммирование производится только по тем фракциям исходных частиц окислителя, для которых $D_i > D_c$.

На рис.2.4, 2.5 показана функция $F_c(D_c)$, характеризующая структуру поверхности горения ГКС, содержащих несколько узких фракций окислителя.

Таким образом, даже для дискретного набора фракций окислителя, функция плотности распределения $F_c(D_c)$ является непрерывной, это означает, что в предлагаемой модели существует непрерывный спектр псевдосвязующих.

Приведенные примеры демонстрируют существенное отличие процедур деления ГКС на псевдосвязующие и псевдонаполнители, введенных в данной работе и в работах [43,147,156]. ГКС, содержащая несколько узких фракций окислителя, в соответствии с определением работ [43,147,156], «расслаивается» на такое количество псевдотоплив, сколько фракций окислителя входит в ГКС. В то же время, в соответствии с определением псевдосвязующих, данным в настоящей работе, эта ГКС будет включать в себя непрерывный спектр псевдосвязующих. Более того, ГКС, содержащая одну узкую фракцию окислителя, в соответствии с [43,147,156] будет рассматриваться как одно псевдотопливо и, следовательно, для монодисперсного окислителя полидисперсные модели [43,147,156] автоматически переходят в модель БДП [140] или ее улучшенный вариант [147], описывающие характерную изолированную ячейку на поверхности горения ГКС. В то же время в рассматриваемой модели даже ГКС, содержащая монодисперсный окислитель, представляет собой непрерывный спектр взаимодействующих псевдосвязующих.

2.3. Модель выгорания частиц окислителя

Для замыкания рассматриваемой модели стационарного горения ГКС сформулируем модель выгорания частиц окислителя.

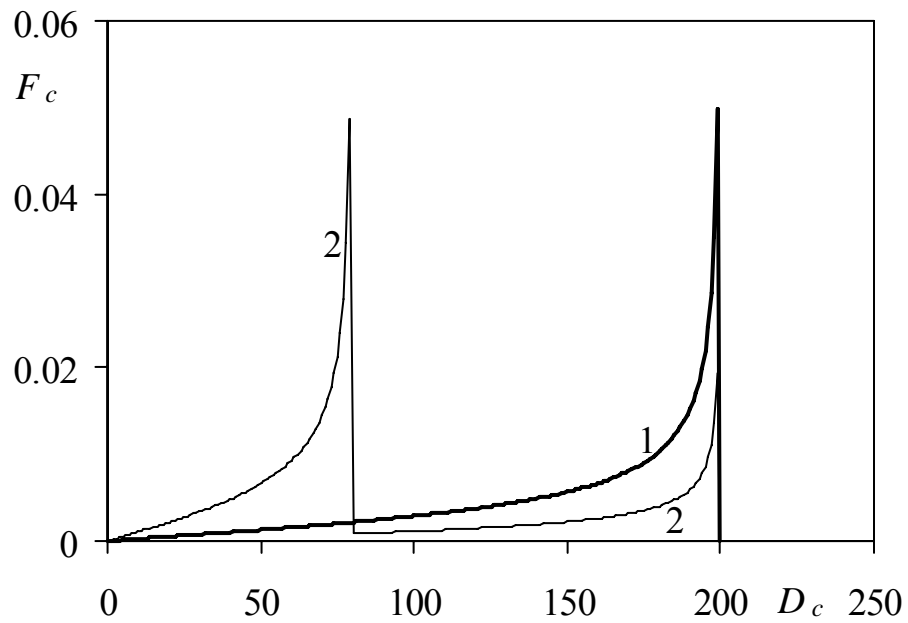


Рис.2.4. Функции распределения диаметров сечений частиц ПХА плоскостью для одномодального (линия 1; 200мкм(100%)) и бимодального (линия 2; 200мкм(80%)/80мкм(20%)) распределений частиц ПХА в топливе.

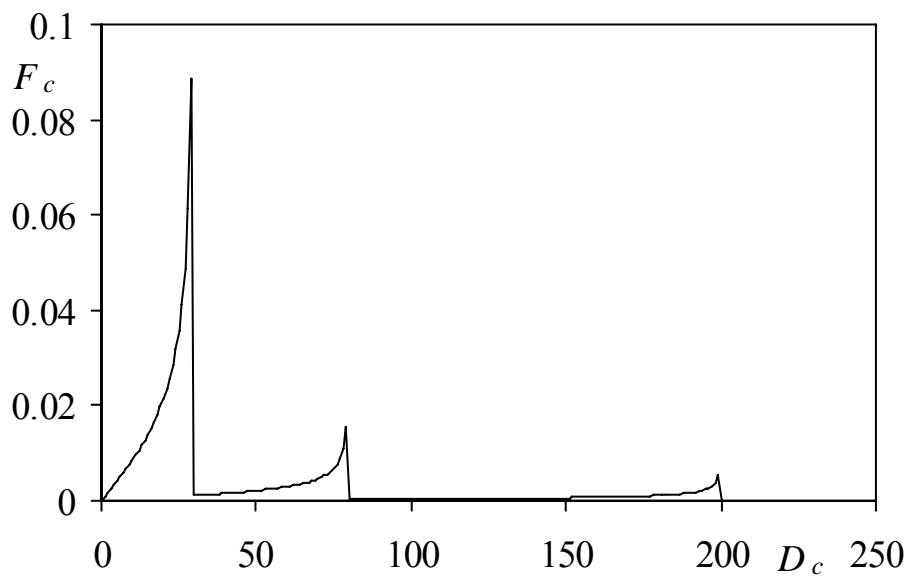


Рис.2.5. Функция распределения диаметров сечений частиц ПХА плоскостью для трехмодального распределения частиц ПХА в топливе: 200мкм(70%)/80мкм(20%)/30мкм(10%)

В модели БДП поверхность горения частиц рассматривается как поверхность шарового сегмента с основанием, имеющим диаметр D_c . Легко видеть, что при такой схеме выгорания частиц окислителя, после прохождения поверхностью связующего расстояния D на поверхности горения образуется сферическая частица конечного диаметра, у которой $D_c = 0$. Для того, чтобы эта модель могла использоваться для расчетов процесса горения ГКС, необходимо сделать дополнительные допущения о дальнейшей эволюции догорающих частиц окислителя, например, о ее отрыве от поверхности горения и догорании в зоне газового пламени. Это равносильно допущению о наличии диспергирования при горении ГКС [2]. Вместе с тем, как показывают результаты прямого численного моделирования процесса горения ГКС [146,165,174], диспергирование не наблюдается или, по крайней мере, не играет определяющей роли в процессе горения. Более того, анализ данных работ [146,165,174] показывает, что поверхность горения отдельной частицы ПХА на поверхности горения ГКС близка к параболоиду с диаметром основания D_c и высотой H . В цилиндрических координатах (z, r) , где ось z , проходит через центр частицы перпендикулярно поверхности связующего, а r - радиальная координата, уравнение поверхности горения отдельной частицы окислителя имеет вид $z = H \left[1 - (2r/D_c)^2 \right]$.

Мгновенные площадь поверхности горения $S_{oxl}(D_c, H)$ и объем $V_{oxl}(D_c, H, D)$ частицы окислителя, имеющей диаметр D и заданные D_c, H , определяются соотношениями

$$S_{oxl}(D_c, H) = \frac{\pi}{96} \frac{D_c^4}{H^2} \left[\left(1 + (16H/D_c)^2 \right)^{3/2} - 1 \right] \quad (2.29)$$

$$V_{oxl}(D_c, H, D) = \frac{\pi}{8} H D_c^2 + \frac{1}{6} \pi h^2 (2D - 2h) \quad (2.30)$$

$$h = \frac{D}{2} \pm \frac{1}{2} (D^2 - D_c^2)^{1/2} \quad (2.31)$$

где h - «высота частицы» - расстояние от нижнего до верхнего основания частицы; знак плюс соответствует сечению D_c , расположенному выше центра частицы, а минус – сечению D_c , расположенному ниже центра частицы.

Для определения высоты H , на которую выступает поверхность горения частицы, имеющей диаметр сечения D_c над поверхностью связующего, запишем уравнения выгорания связующего и частицы окислителя:

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{m_f}{\rho_b}; \quad \frac{dV_{oxl}}{dt} = -\frac{m_{ox}(D_c)}{\rho_{AP}} S_{oxl}(D_c, H) \quad (2.32)$$

Разделив второе уравнение (2.32) на первое и используя соотношение (2.31), получим

$$\frac{dV_{oxl}}{dD_c} = \pm \frac{D_c}{(D^2 - D_c^2)^{1/2}} \frac{m_{ox}(D_c)}{m_f} \frac{\rho_b}{\rho_{AP}} S_{oxl}(D_c, H) \quad (2.33)$$

где знак «+» соответствует $h < D/2$, знак «-» соответствует $h \geq D/2$.

Функция $H(D_c, D)$ является решением уравнения (2.33) с учетом соотношения (2.29)-(2.31) и граничного условия

$$\text{при } h > D/2 \text{ и } D_c = 0: \quad H = 0 \quad (2.34)$$

Для определения средней площади поверхности горения $S_{ox}(D_c)$ частицы окислителя, имеющей диаметр сечения D_c , необходимо осреднить функцию $S_{oxl}(D_c, H(D_c, D))$ по всем частицам окислителя, имеющим диаметр в диапазоне $[D_c, \infty]$:

$$S_{ox}(D_c) = \frac{1}{2M(D_c)} \int_{D_c}^{\infty} [S_{oxl}^+(D_c, D) + S_{oxl}^-(D_c, D)] F(D) dD \quad (2.35)$$

где $M(D_c) = \int_{D_c}^{\infty} F(D) dD$; S_{oxl}^+ определяется соотношением (2.29) при $h > D/2$;

S_{oxl}^- - при $h < D/2$.

2.4. Результаты моделирования

Разработанная статистическая теория стационарного горения сводится к системе обыкновенных дифференциальных уравнений (2.2), (2.6), (2.14), (2.17), (2.23), которые решаются совместно с алгебраическими уравнениями (2.9)-(2.13), (2.24), (2.29)-(2.31), (2.35). Независимой переменной в дифференциальных уравнениях является диаметр сечений D_c . Дифференциальные уравнения решаются при граничных условиях (2.3), (2.4), (2.8), (2.15), (2.18), (2.34).

Массовая скорость горения ГКС определяется по формуле (2.7), как результат решения этих уравнений.

Если бы все граничные условия для поставленной задачи были заданы на одном конце спектра D_c , например при $D_c = 0$, то решение задачи сводилось бы к сквозному счету системы дифференциальных уравнений, начиная с точки $D_c = 0$. Однако, граничное условие (2.15) для уравнения (2.14) задано при $D_c = \infty$ (точнее, при $D_c = D_{AP\max}$), поэтому для решения задачи использовался метод пристрелки.

Из уравнения (2.10) можно получить $q_p(0) = (c_f[T_{sf} - T_0] + Q_f)m_f$. Из этого соотношения и соотношений (2.9) следует, что значение $q_p(0)$ однозначно связано с температурой поверхности связующего T_{sf} .

При решении задачи задавалась пробная температура T_{sf} , по которой определялось соответствующее значение $q_p(0)$; это значение использовалось в качестве граничного условия для уравнения (2.14). Далее проводился сквозной расчет системы дифференциальных уравнений методом Рунге-Кутты четвертого порядка от $D_c = 0$ до значения $D_c = D_{AP\max}$, совпадающего с исходным диаметром наибольших частиц окислителя в ГКС. Полученное значение $q_p(D_{AP\max})$ сравнивалось с заданным значением внешнего теплового потока q

и в зависимости от невязки $\Delta = q_p(D_{AP\max}) - q$ производилась корректировка значения T_{sf} и, соответственно, $q_p(0)$. После этого проводился новый сквозной расчет; процедура повторялась до тех пор, пока абсолютное значение невязки не станет меньше заданной величины. Допустимое значение невязки, при котором расчет заканчивался, задавалось в долях от теплового потока $q_p(0)$, обычно, $\Delta \leq 0.005q_p(0)$. Корректировка значения T_{sf} проводилась по формуле

$$T_{sf}^{i+1} = T_{sf}^i - \frac{\Delta}{\left(\partial q_p(0)/\partial T_{sf}\right)^i}, \text{ где } i - \text{ номер итерации; производная бралась от функции } q_p(0) = (c_f[T_{sf} - T_0] + Q_f)m_f(T_{sf}).$$

Кроме этого, в модели имеется параметр β_{ox} , который также находился последовательными итерациями: для каждого значения $q_p(0)$ методом Ньютона определялось значение β_{ox} , при котором условие (2.21) становится тождеством.

Для иллюстрации разработанной теории были проведены расчеты стационарного горения ГКС на основе связующего НТРВ, содержащего несколько узких фракций ПХА. Константы модели, используемые в расчетах, приведены в табл.3. Результаты моделирования показаны на рис.2.6-2.8.

На рис. 2.6 показана зависимость скорости горения ГКС от давления для бимодального распределения ПХА. Значками отмечены экспериментальные данные М.Кинга [147]. Видно, что результаты расчетов правильно описывают имеющиеся экспериментальные данные.

Рис.2.7 демонстрирует зависимость температуры поверхности горения частиц ПХА от диаметра сечения D_c для разных уровней давления при бимодальном распределении частиц ПХА в ГКС. Расчеты показывают, что чем больше размеры сечений частиц ПХА поверхностью связующего, тем ниже температура поверхности горения этих частиц. Это объясняется тем, что вторичное диффузионное пламя, вклад которого в тепловой поток к поверхности

частицы является значительным, тем ближе расположено к поверхности частицы, чем меньше диаметр ее сечения D_c [140,147]. Разница температур поверхности различных частиц ПХА и даже одинаковых частиц, находящихся на разных стадиях эволюции, на поверхности горения ГКС может достигать 50°C. Учитывая сильную зависимость скорости горения частиц ПХА от температуры (см. формулу (2.9), табл.3) это приводит к существенному различию в мгновенных скоростях горения разных частиц и к существенному изменению скорости горения одной частицы в процессе ее выгорания.

Таблица 3

**Исходные данные для расчета стационарного
горения ГКС на основе ПХА+НТРВ [140,147,203,165]**

Параметр	Размерность	Значение
A_f	Кг/(м ² ·с)	$3.4 \cdot 10^4$
E_f	Дж/моль	64000
A_{ox}	Кг/(м ² ·с)	$5.0 \cdot 10^6$
E_{ox}	Дж/моль	92400
ρ_b	кг/м ³	880
ρ_{AP}	кг/м ³	1760
c_f	Дж/(кг·К)	$1050 + 1.78(T_{sf} + T_0)$
c_{ox}	Дж/(кг·К)	$630 + 0.86(T_{sox} + T_0)$
Q_f	Дж/кг	210000
Q_L	Дж/кг	$-5.04 \cdot 10^8$
ΔH_s	Дж/кг	$-2.47 \cdot 10^6$
Q_{ox}	Дж/кг	$8.82 \cdot 10^5$
Q_{PF}	Дж/кг	$2.75 \cdot 10^6$
Q_{FF}	Дж/кг	$2.54 \cdot 10^6$
ν_{ox}	-	8.2

На рис.2.8 приведены зависимости скоростей горения разных частиц ПХА от времени для нескольких уровней давления для ГКС с бимодальным распре-

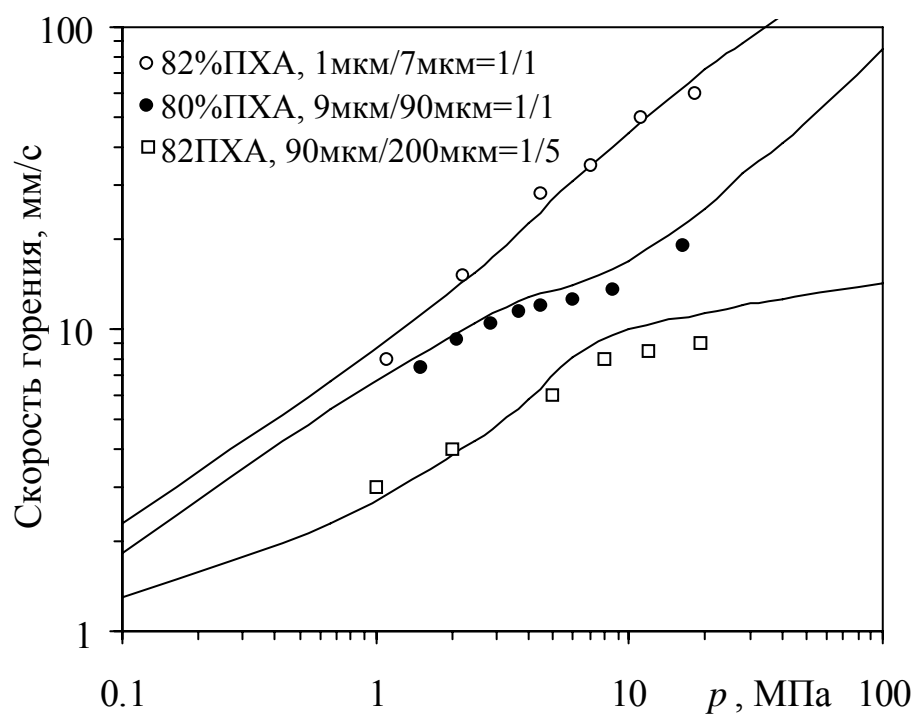


Рис.2.6. Зависимости скорости горения ГКС от давления.

Сплошные линии – расчет; значки – эксперимент [147].

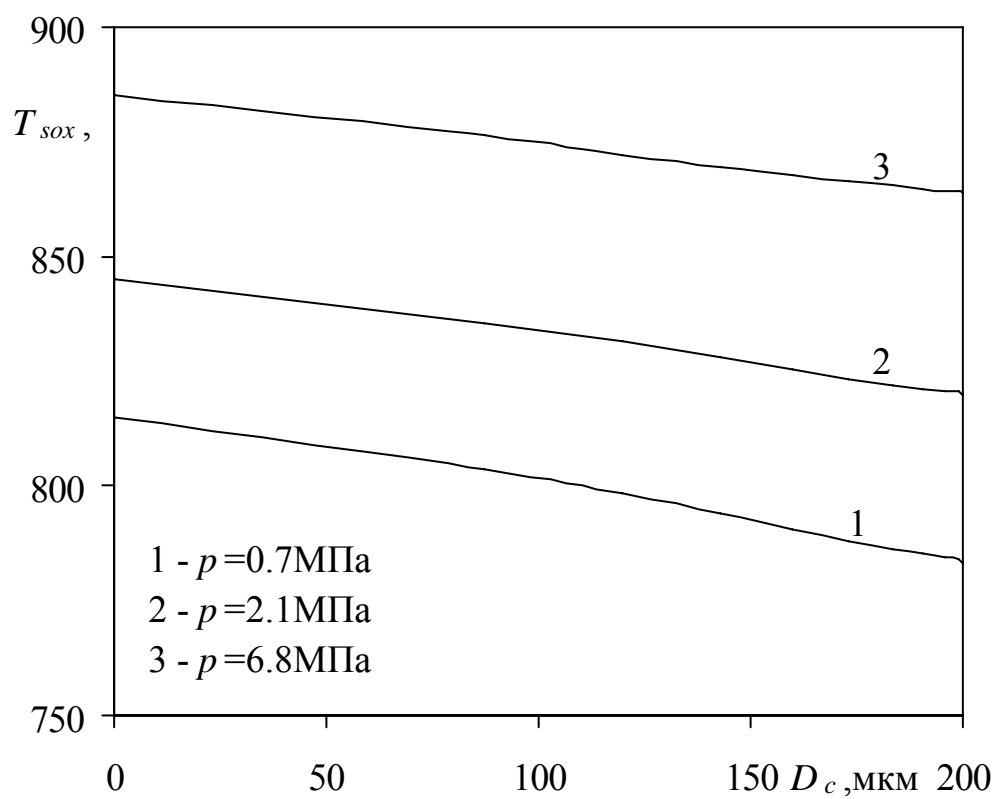


Рис.2.7. Зависимость температуры поверхности горения частиц ПХА от диаметра сечения D_c для разных уровней давления. Связующее НТРВ, бимодальный окислитель (82%ПХА, 90мкм/200мкм=1/5)

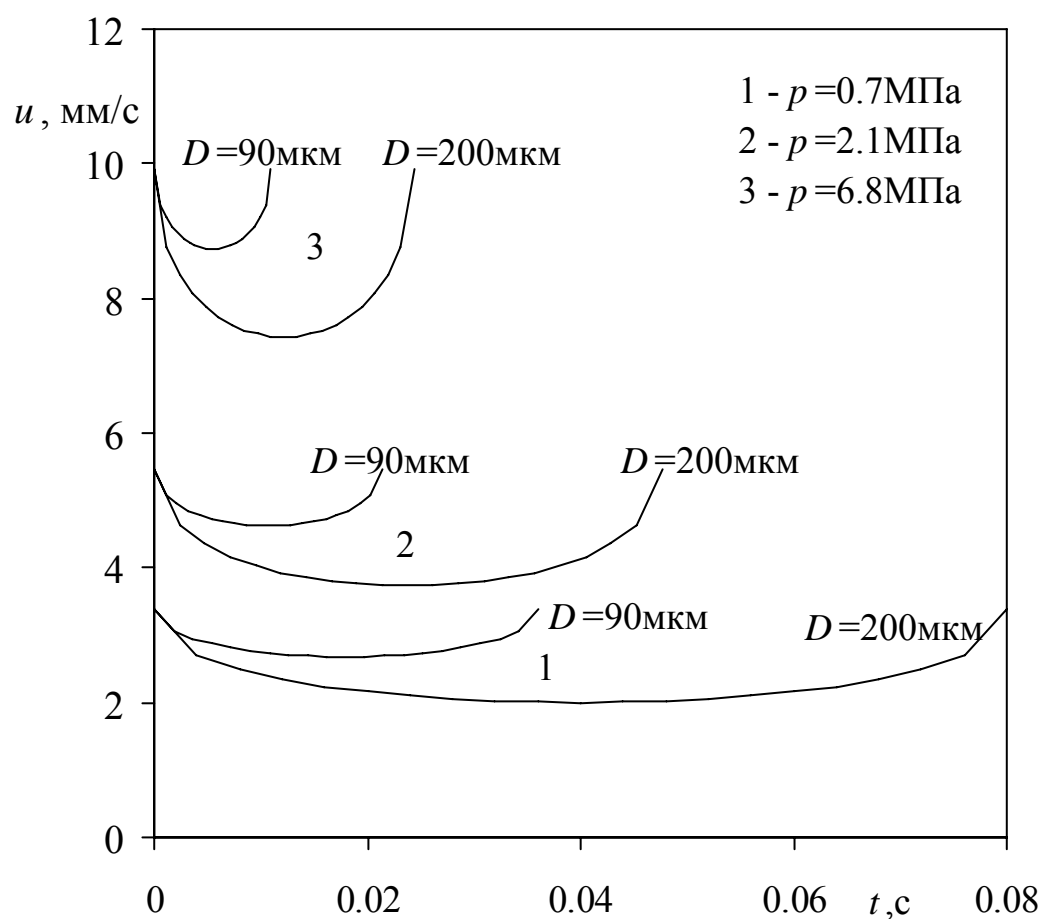


Рис.2.8. Зависимости скорости горения разных частиц ПХА от времени для нескольких уровней давления. Связующее НТРВ, бимодальный окислитель (82%ПХА, 90мкм/200мкм=1/5); $t=0$ соответствует моменту выхода частицы на поверхность горения

делением ПХА и связующим НТРВ. Началом отсчета времени для каждой частицы является момент ее выхода на поверхность горения ГКС.

Приведенные данные показывают, что изменения мгновенной скорости горения частицы ПХА в процессе ее выгорания могут составлять от 35% (при $p=6.8\text{МПа}$) до 70% (при $p=0.7\text{МПа}$) для частиц, имеющих диаметр 200мкм, и от 15% (при $p=6.8\text{МПа}$) до 25% (при $p=0.7\text{МПа}$) для частиц, имеющих диаметр 90мкм.

ВЫВОДЫ

1. Разработана статистическая модель стационарного горения гетерогенных конденсированных смесей с произвольным распределением частиц окислителя по размерам, учитывающая неоднородную структуру поверхности горения и взаимодействие диффузионного пламени над частицами окислителя и связующим. Показано, что ГКС можно рассматривать как систему «вложенных псевдосвязующих и псевдонаполнителей», характеризующихся диаметром сечения частиц ПХА плоскостью, совпадающей с геометрической поверхностью горения ГКС.
2. Показано, что статистическое описание горящей ГКС сводится к системе обыкновенных дифференциальных уравнений в пространстве «вложенных псевдосвязующих», при этом моделирование стационарного горения ГКС сводится к решению задачи Коши с заданными граничными условиями в этом пространстве.
3. Проведено численное моделирование стационарного горения ГКС, содержащих несколько узких фракций ПХА. Проведено сравнение результатов расчетов с известными экспериментальными данными; показана хорошая корреляция расчетов и экспериментов. Показано, что чем больше размеры сечений частиц ПХА поверхностью связующего, тем выше температура поверхности горения этих частиц. Установлено, что температура поверхности разных частиц ПХА, находящихся в данный момент на поверхности горения ГКС, может отличаться на 50°C , а разница в мгновенных скоростях горения этих частиц ПХА может достигать 70%.

3. АГЛОМЕРАЦИЯ МЕТАЛЛА ПРИ ГОРЕНИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ

Введение

Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию процесса агломерации металла при горении ГКС (см. Введение), в настоящее время отсутствует замкнутая теория агломерации, способная описать всю совокупность известных экспериментальных данных.

Из существующих моделей агломерации наиболее привлекательной является модель карманов [11,42,43,99,115,138,148,198] – некоторых структурных единиц ГКС, образованных частицами ПХА, внутри которых капселированы частицы алюминия. Размеры карманов определяются дисперсностью частиц ПХА (и других крупнодисперсных компонентов ГКС) и их содержанием в ГКС. Согласно этой модели, в единый агломерат объединяются все частицы алюминия, находящиеся внутри кармана.

Недостатком этой модели является то, что она дает, фактически, максимально возможный размер агломерата, не рассматривая в динамике процесс его формирования и отрыва. Кроме этого, следует отметить, что модель карманов, с которой связан прогресс в исследованиях процесса агломерации, является феноменологической, а само понятие кармана в достаточной степени условно. Как показывает анализ структуры реальных ГКС [142,143,169,198] и структур, полученных математическим моделированием (см. гл.1, рис.1.7-1.10), в ГКС отсутствуют изолированные, в строгом смысле, области, ограниченные частицами окислителей, в которых может происходить независимое формирование агломератов. Тем не менее, рис.1.7-1.10 показывают, что частицы алюминия в ГКС расположены компактно, образуя изолированные кластеры контактирующих частиц. Форма кластеров и число частиц, входящих в них, являются слу-

чайными. Кластеры контактирующих частиц могут быть достаточно протяженными и могут пронизывать несколько «карманов». При прохождении тепловой волны по ГКС в процессе горения произойдет спекание частиц кластера, а при плавлении он может целиком сформировать единый агломерат. Пользуясь терминологией работы [11], можно утверждать, что в формировании агломератов всегда участвует «межкарманный» механизм, когда в единый агломерат могут объединяться частицы металла, группирующиеся вблизи разных частиц окислителя.

Очевидно, замкнутая теория агломерации должна быть статистической, а в ее основе должна лежать динамическая модель, описывающая все стадии развития агломератов. Такая модель предложена в работах [105,111,186-188] и в настоящей работе.

В рассматриваемых моделях роль всех неметаллических частиц дисперсных компонентов ГКС в процессе агломерации одинаковая, поэтому, в дальнейшем, все неметаллические частицы ГКС обобщенно будем называть ПХА, имея в виду, что полученные результаты справедливы для широкого класса ГКС, содержащих несколько видов неметаллических дисперсных компонентов.

3.1. Физическая модель агломерации металла при горении ГКС

В основе предлагаемой модели лежат результаты экспериментальных исследований процесса агломерации, изложенные в работах [9-12,33-38,41-43,61,99,100,138,148,157-159,169,176,198] и многих других.

Дисперсность исходных частиц металла, обычно, существенно меньше дисперсности частиц ПХА, поэтому смесь связующего и порошкообразного металла можно рассматривать как непрерывную матрицу, заполняющую пространство между частицами ПХА.

При прохождении тепловой волны по матрице происходит разложение легко уносимых компонентов связующего. В результате остается углеродистый остаток с находящимися в нем спекшимися частицами металла.

Таким образом, приповерхностный слой матрицы представляет собой пористый каркас, состоящий из углеродистого остатка связующего и спекшихся частиц металла. Через каркас фильтруются газообразные продукты разложения уносимых компонентов связующего и ПХА из глубинных слоев ГКС.

Как показано в гл.1, связность и, следовательно, прочность каркаса из спекшихся частиц металла зависит от доли металла в ГКС, дисперсности частиц металла и их формы.

Перемещение поверхности горения матрицы связано с уносом углеродистого каркаса, а также с плавлением и уносом частиц металла.

Унос углеродистого каркаса вызван его низкой прочностью и разрушением под действием фильтрующихся газов.

Механизм уноса “металлической” части каркаса определяется его физическими свойствами и концентрацией металла в матрице.

Следует выделить “легкоплавкий” металл (то есть металл, у которого температура плавления ниже температуры поверхности связующего) и “тугоплавкий” металл, который может плавиться в пределах к-фазы ГКС.

Для тугоплавкого металла на поверхности горения образуется каркас из спекшихся частиц, толщина которого со временем увеличивается настолько, что отрывающая сила со стороны фильтрующихся газов становится больше прочности пористого каркаса. Это приводит к отрыву части каркаса и уносу его с поверхности горения. Плавление и горение частиц металла начинается уже после отрыва каркаса от поверхности горения, когда он попадает в высокотемпературную зону продуктов сгорания ГКС.

Такой механизм имеет место, например, в борсодержащих ГКС.

Для легкоплавкого металла поведение частицы зависит от ее размеров.

Частицы разных размеров в одной и той же тепловой волне приобретают разную температуру [148] и, следовательно, даже для легкоплавкого металла не все частицы выходят на поверхность горения ГКС расплавленными.

Для легкоплавких металлов определяющим механизмом уноса является агломерация.

Процесс агломерации металла при горении ГКС является многостадийным [11,33,35,41,61,115,157-159,198] и начинается в глубине к-фазы с инертного нагрева компонентов в тепловой волне.

При прохождении тепловой волны по матричному каркасу происходит нагрев и спекание контактирующих частиц металла [33,35,61,115], а также плавление поверхностного слоя металлического каркаса. Под действием фильтрующихся газов и взаимодействия расплавленного металла с пористым углеродистым каркасом происходит диспергирование металлической системы и образование капель. Основой капель являются кластеры контактирующих частиц металла, которые диспергируются за счет сил поверхностного натяжения.

Как будет показано далее, размеры этих капель существенно меньше среднemasовых размеров агломератов, отрывающихся от поверхности горения.

В дальнейшем такие капли будем называть субагломератами. В предельном случае малых концентраций металла в ГКС субагломераты могут совпадать с исходными частицами металла.

Агломерат, отрывающийся от поверхности горения, может состоять из нескольких субагломератов, объединившихся на поверхности горения. В том случае, когда субагломераты не дробятся и не сливаются друг с другом на поверхности горения, агломераты совпадают с субагломератами.

Существенное влияние на распределение размеров образующихся субагломератов оказывает дисперсность и содержание исходного металла в ГКС, а также свойства пористого каркаса и, в первую очередь, углеродистого остатка связующего [11,12,157,158].

В общем случае структура приповерхностного слоя матрицы КС показана на рис.3.1. Металл, плавящийся на поверхности $T = T_m$, диспергируется в субагломераты, скрепленные с углеродистым каркасом. При низкой пористости углеродистого остатка субагломераты малоподвижны и, практически, “вморожены” в углеродистый каркас.

При относительно высокой пористости углеродистого остатка фильтрующиеся газы могут перемещать субагломераты к поверхности горения, однако, ввиду их низкой концентрации столкновение и укрупнение субагломератов в пределах углеродистого каркаса маловероятно.

При выходе на поверхность горения часть субагломератов сталкивается с находящимися на ней агломератами, образуя более крупные агломераты, а часть - не сталкивается с агломератами и остается на поверхности матрицы, становясь новыми агломератами. Заметим, что деление частиц на субагломераты и агломераты, в значительной степени, условно и призвано лишь указать, на какой стадии эволюции находится данная частица. Так, например, субагломерат, вышедший на поверхность горения и не столкнувшийся с агломератом, в дальнейшей своей эволюции рассматривается как обычный агломерат.

Под действием флуктуаций газодинамической силы со стороны продуктов разложения компонентов ГКС, агломераты на поверхности горения совершают колебательные движения. За счет этой подвижности они могут сталкиваться друг с другом и сливаться в более крупные агломераты, однако, как показывают наблюдения за процессом агломерации, этот процесс маловероятен и не оказывает существенного влияния на размеры агломератов, покидающих поверхность горения.

Конечными стадиями процесса агломерации являются воспламенение, горение и отрыв агломератов от поверхности горения. Отрыв агломерата от поверхности горения происходит под действием фильтрующихся газов от разложения связующего и газов от горящих частиц ПХА. Отметим, что воспламене-

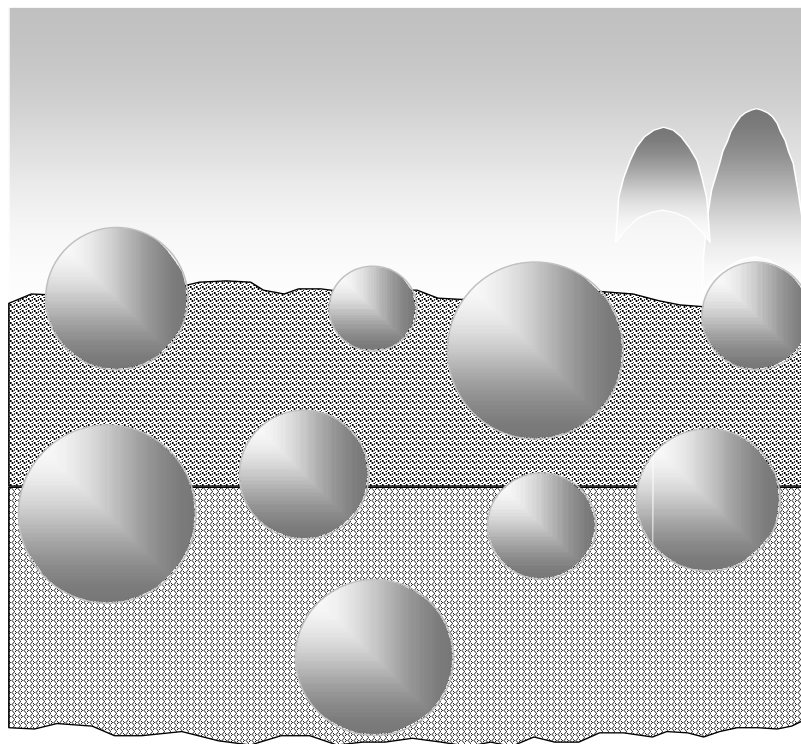


Рис.3.1. Структура приповерхностного слоя горячей металлизированной ГКС.

- 1 - матрица с переменной по глубине степенью разложения связующего;
- 2 - частицы ПХА; 3 – исходные частицы алюминия;
- 4 - пористый каркас (спекшиеся частицы металла и углеродистый остаток);
- 5 - поверхность плавления металла (изотерма $T = T_m$); 6 - пористый каркас;
- 7 - субагломераты; 8 - агломераты, скрепленные с поверхностью пористого каркаса; 9 - поверхность горения связующего; 10 - газообразные продукты разложения ГКС; 11 – высокодисперсная окись алюминия.

ние агломератов может происходить как до его отрыва от поверхности горения, так и после отрыва [41]. Это указывает на то, что воспламенение агломерата не является определяющей причиной его отрыва от поверхности горения, однако оно может сделать отрыв агломерата более вероятным, уменьшив адгезионную силу, связывающую агломерат с поверхностью горения ГКС.

«Начальные условия» для процесса агломерации определяются структурой ГКС и, в частности, наличием в исходной ГКС контактирующих частиц металла [33,35,41-43,61,115]. Отметим, что наличие контактирующих частиц металла в ГКС является необходимым, но не достаточным условием для образования агломератов, так как для этого требуется выполнение еще ряда условий, связанных со спеканием контактирующих частиц, их плавлением и объединением в агломераты. Эти условия выполняются при определенной дисперсности исходных частиц металла в ГКС и определенных параметрах тепловой волны, связанных со скоростью горения ГКС [148].

Таким образом, процесс формирования агломератов из исходных частиц металла схематично может быть разбит на следующие стадии:

1. спекание исходных частиц металла в кластеры;
2. плавление кластеров;
3. их капиллярное сжатие и дробление на более мелкие с образованием субагломератов;
4. выход субагломератов на поверхность горения и столкновение с агломератами, находящимися на поверхности горения;
5. их слияние в более крупные агломераты;
6. унос агломератов с поверхности под действием газообразных продуктов разложения ГКС.

Первая стадия этого процесса подробно исследована в работах [33,115]. Рассмотрим остальные стадии.

3.2. Роль структуры ГКС в процессе агломерации

Как уже указывалось, «начальные условия» для процесса агломерации определяются структурой ГКС и, в частности, наличием в исходной ГКС контактирующих частиц металла и их способностью объединяться в субагломераты.

В настоящее время не вызывает сомнения, что структура ГКС оказывает определяющее влияние на процесс образования конденсированных продуктов сгорания - агломератов. Косвенно структура ГКС всегда учитывалась при моделировании процесса агломерации. Примерами могут служить модель карманов [11,42,43,99,115,138,148,198] – некоторых структурных ячеек, образованных частицами ПХА, в пределах которых происходит формирование агломератов, или модели, использующие координационное число частиц металла в составе ГКС [42,43] – фактор, определяющий способность частиц металла к объединению в процессе нагрева в волне горения.

В процессе нагрева к-фазы ГКС в тепловой волне происходит спекание контактирующих частиц металла [33,115] с образованием изолированных кластеров. Как показано в гл.1, размеры кластеров контактирующих частиц металла в ГКС и их связность определяются массовым содержанием металла в ГКС, дисперсностью его частиц, а также массовым содержанием в ГКС дисперсных окислителей и спектром их частиц. Кластеры могут представлять собой достаточно прочные пространственные образования, выполняющие определенные функции в процессе горения ГКС и агломерации металла. Так, кластеры, имеющие протяженные размеры, могут играть роль тепловых мостиков, усиливающих тепловой поток от поверхности горения вглубь к-фазы и, следовательно, увеличивающих скорость горения ГКС; достаточно крупные кластеры могут служить основой каркасного слоя у поверхности горения ГКС и удерживать агломераты на поверхности горения, подпитывая их рост. Можно представить себе ситуацию, когда агломерат удерживается на поверхности горения протя-

женным кластером, уходящим вглубь к-фазы, и являющимся «донором» этого агломерата. По мере выгорания связующего происходит перемещение поверхности горения; при этом за счет плавления верхней части кластера часть его массы переходит в агломерат, а сам агломерат, перемещаясь вдоль кластера за счет капиллярных сил, движется за поверхностью горения до тех пор, пока весь кластер не перейдет в агломерат или отрывающая сила от газообразных продуктов сгорания не превысит прочность кластера.

Плавление частиц металла в тепловой волне может приводить к слиянию исходных частиц металла, входящих в кластер, и образованию крупной капли - субагломерата. В этом случае субагломерат – это кластер в расплавленном состоянии, и их массы равны. В то же время, быстрое плавление достаточно крупных кластеров может приводить к образованию жидкой пористой структуры, которая является неустойчивой. В этом случае плавление кластера может сопровождаться его дроблением (диспергированием) под действием капиллярных сил и газодинамических сил со стороны газообразных продуктов сгорания с образованием нескольких более мелких капель - субагломератов, сумма масс которых равна массе кластера.

3.2.1. Диспергирование кластеров при плавлении

Процесс нагрева в волне горения происходит достаточно быстро, и кластеру может не хватить времени для окончательного слияния в единую каплю или дробления на несколько разрозненных капель. В этом случае размеры субагломератов, выходящих на поверхность горения будут больше их размеров в виде единой (монолитной) капли.

Характеристикой процесса диспергирования кластера в расплавленном состоянии является отношение времени, прошедшего от момента плавления исходных частиц металла до выхода их на поверхность горения, ко времени

слияния кластера в единую каплю за счет капиллярных сил.

Приведем количественный критерий этого процесса.

Время t_m от момента начала плавления капли до момента выхода ее на поверхность горения можно оценить по простой модели, предложенной в работе [148]. Простые преобразования позволяют получить следующую формулу

$$t_m = \frac{\kappa}{u^2} \ln \left[\frac{1}{(1 + c_{Al} \rho_{Al} u^2 D_{Al}^2 / 12 \lambda \kappa)} \frac{(T_S - T_0)}{(T_m - T_0)} \right]$$

где λ, κ - коэффициенты теплопроводности и температуропроводности ГКС; c_{Al}, ρ_{Al} - удельная теплоемкость и плотность частиц алюминия; u - скорость горения ГКС; D_{Al} - диаметр исходных частиц алюминия; T_0, T_S - начальная температура ГКС и температура ее поверхности горения; T_m - температура плавления алюминия. Приведенная формула справедлива только для частиц алюминия, имеющих диаметр [148]

$$D_{Al} < \left(\frac{12 \lambda \kappa}{c_{Al} \rho_{Al} u^2} \frac{(T_S - T_m)}{(T_m - T_0)} \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

т.е. для частиц, которые успевают достигнуть температуры плавления в тепловой волне в пределах к-фазы.

Характерное время слияния расплавленных частиц под действием поверхностного натяжения имеет порядок $\mu D_{cl} / \sigma$, где μ, σ - вязкость и коэффициент поверхностного натяжения металла капли в расплавленном состоянии, D_{cl} - характерный размер кластера до начала плавления.

При $\mu D_{cl} / \sigma t_m \gg 1$ частицы быстро выходят на поверхность горения ГКС и кластеру не хватает времени для окончательного слияния в единую каплю или дробления на несколько мелких капель. Наоборот, если $\mu D_{cl} / \sigma t_m \ll 1$, эволюция кластера под действием капиллярных сил полностью завершается в поверхностном слое ГКС и на поверхность горения выходит одна или несколько расплавленных капель, суммарная масса которых равна массе исходного

кластера. Таким образом, крупные кластеры могут выходить на поверхность горения в виде системы спекшихся частиц, а их плавление и объединение в каплю – агломерат происходит уже на поверхности горения или в газовом пламени. В то же время относительно мелкие кластеры за счет капиллярных сил могут превратиться в одну или несколько капель – субагломератов еще до выхода на поверхность горения.

Алюминий в расплавленном состоянии (при условиях, соответствующих поверхности горения ГКС) характеризуется следующими значениями вязкости и коэффициента поверхностного натяжения [94,98]: $\mu=0.06\text{кг/м}\cdot\text{с}$; $\sigma\approx0.86\text{Н/м}$. Для характерных параметров ГКС ($\kappa=1.5\cdot10^{-7}\text{м}^2/\text{с}$; $u=0.7\cdot10^{-2}\text{м/с}$) оценки показывают, что кластер контактирующих частиц алюминия успевает диспергироваться и превратиться в один или несколько субагломератов до выхода на поверхность горения, если его размер $D_{cl}<1\text{мм}$, что соответствует размерам кластеров в ГКС (см. гл.1).

Рассмотрим эволюцию кластера при быстром плавлении.

После быстрого плавления кластеров образуется система контактирующих жидких частиц, которая является гидродинамически неустойчивой. За счет капиллярных сил происходит взаимное притяжение частиц, связанных жидкими перемычками, и стягивание системы в более компактные образования. Для относительно мелких кластеров этот процесс приводит к образованию одной капли–субагломерата; для относительно крупных кластеров за счет их неоднородной структуры возможно диспергирование жидкой пористой системы, приводящее к образованию из кластера нескольких капель–субагломератов.

Рассмотрим модель диспергирования жидкой металлической системы под действием капиллярных сил.

Представим расплавленный кластер в виде системы точечных частиц, между которыми действуют парные центральные притягивающие силы, описывающие капиллярное взаимодействие контактирующих расплавленных частиц

алюминия. Под действием этих сил происходит сближение одних частиц и расхождение других. Таким образом, эволюция расплавленного кластера приближенно может быть описана системой уравнений движения точечных частиц под действием сил взаимного притяжения. Когда две частицы в процессе эволюции системы расходятся на расстояние, большее некоторого критического r_{cr} , происходит разрыв связывающей их жидкой перемычки, в результате чего взаимное притяжение частиц исчезает. С течением времени в системе произойдет разрыв всех возможных связей между частицами, и слияние частиц, сохранивших связи, в отдельные капли - субагломераты.

Будем считать, что процессы плавления исходных частиц металла и разрыва связей между ними достаточно быстрые, т.е. выполняется неравенство $\mu D_{cl} / \sigma t_m \ll 1$.

За счет высокой вязкости расплавленного металла процесс эволюции расплавленного кластера под действием капиллярных сил будет малоинерционным.

Это означает, что в уравнениях движения можно пренебречь инерционными членами. Считая, что сила вязкости в среднем пропорциональна скорости частицы, уравнения эволюции могут быть существенно упрощены. По аналогии с гл.1 легко, показать, что движение частиц описывается уравнением (1.2), в котором Δ_{ij} пропорциональна капиллярной силе, действующей между расплавленными частицами алюминия, соединенными жидкой перемычкой. Введем параметры $\varphi_{ij} = 1$, если частицы алюминия соединены жидкой перемычкой, и $\varphi_{ij} = 0$, если капиллярная связь между этими частицами отсутствует.

В процессе эволюции системы частиц за счет разрыва связей будет происходить изменение параметров φ_{ij} с $\varphi_{ij} = 1$ на $\varphi_{ij} = 0$, при этом обратным процессом образования контакта ранее не контактировавших частиц алюминия будем пренебрегать. Это связано с тем, что последний процесс более вероятен

при больших деформациях первоначальной структуры в процессе эволюции, в то время как разрыв всех возможных связей и, следовательно, диспергирование кластера заканчиваются уже при относительно малых деформациях системы. Пусть в исходном кластере частицы i и j контактировали, т.е. имели $\varphi_{ij} = 1$, а в процессе эволюции расплавленного кластера в некоторый момент времени расстояние между их центрами превысило значение r_{cr} . С этого момента и до конца расчета полагается $\varphi_{ij} = 0$.

Для вычисления силы капиллярного взаимодействия частиц можно воспользоваться, например, моделью [34], однако, неопределенность ряда параметров, входящих в эту модель, делают ее мало пригодной для проведения расчетов.

Рассмотрим упрощенную модель.

Так как в системе одинаковых частиц алюминия имеется единственный линейный масштаб, примем $r_{cr} = k_S D_{Al}$. Тестовые расчеты в диапазоне $k_S = 1.2 - 2$ показали, что точное значение параметра k_S слабо (в пределах нескольких процентов) влияет на среднемассовый диаметр субагломератов, образующихся при диспергировании кластеров, поэтому в дальнейших расчетах принималось $k_S = 1.5$.

Капиллярная сила, действующая между двумя частицами, зависит от расстояния между их центрами и от размеров этих частиц, при этом с увеличением расстояния между частицами капиллярная сила уменьшается [34]. Были проведены расчеты диспергирования для разных зависимостей капиллярной силы от расстояния между частицами. Расчеты показали, что конкретный вид этой зависимости также слабо влияет на конечные результаты. Это связано с тем, что разрыв связей происходит при относительно малых изменениях расстояния между частицами, в пределах которых изменение капиллярной силы незначительно. Это позволяет считать капиллярную силу постоянной в течение всего

времени эволюции системы. Тогда, переопределяя масштаб времени, как это сделано в гл.1, для безразмерной капиллярной силы Δ_{ij} получим

$$\Delta_{ij} = -\varphi_{ij} \quad (3.2)$$

Расчет процесса диспергирования проводился в два этапа. На первом этапе для заданных параметров ГКС проводилось размещение твердых сфер в некотором объеме (моделирование исходной структуры ГКС) и выделение кластеров (см. гл.1). После этого решалась система уравнений (1.2), (3.2), описывающая эволюцию кластера после плавления под действием капиллярных сил.

Метод решения системы уравнений (1.2), (3.2) описан в гл.1.

Для расчета массы субагломератов не достаточно разрыва всех возможных капиллярных перемычек, который произойдет уже на нескольких первых шагах вычислений. Прекращение расчета сразу после разрыва всех перемычек может привести к занижению массы субагломератов. В самом деле, при достаточно высоких концентрациях алюминия в исходной ГКС могут существовать мелкие кластеры, находящиеся (капсюлированные) внутри более крупных кластеров, но не контактирующие с ними. В результате последующего сжатия расплавленного крупного субагломерата, произойдет поглощение всех капсюлированных в нем мелких кластеров, что приведет к увеличению средней массы субагломератов. С целью учета этого эффекта в процессе расчета с определенной периодичностью проводился анализ функции распределения субагломератов (кластеров) по массе и новое выделение кластеров контактирующих и пересекающихся частиц. Расчет процесса диспергирования заканчивался, когда прекращалось изменение функции распределения, что свидетельствовало об окончании процессов диспергирования и захвата мелких кластеров крупными. Как показал анализ результатов расчетов, такая процедура позволяет моделировать не только захват крупным кластером более мелких, капсюлированных в нем, но и капсюлирование мелких частиц ПХА агломератами, которое наблюдается экспериментально [35].

Сходимость алгоритма была доказана серией расчетов с разными значениями шага по времени. При этом для трехмерной задачи сравнивались функции распределения субагломератов по массе, а для двумерной задачи (диски на плоскости) проводилось визуальное сравнение размещения частиц в расчетной области. Установлено полное совпадение результатов при уменьшении шага расчета с 0.01 до 0.001 (время - безразмерное).

Отметим, что алгоритм диспергирования в некотором роде является обратным к методу вязкой суспензии (см. гл.1): там между частицами действовали силы отталкивания, необходимые для устранения пересечений частиц, здесь, наоборот, - силы притяжения, моделирующие слияние частиц за счет капиллярных эффектов.

Приведем некоторые результаты моделирования для ГКС с монодисперсными порошками ПХА и алюминия, частицы которых - твердые сферы. Это соответствует реальным ГКС, содержащим узкие фракции порошкообразных компонентов.

Из соображений размерности, среднемассовый диаметр субагломератов D_{43}^0 , образующихся после плавления кластеров контактирующих частиц алюминия, можно представить в виде

$$D_{43}^0 = D_{Al} f(D_{Al}/D_{AP}, \nu_{Al}, \nu_{AP}) \quad (3.3)$$

где f - безразмерная функция, зависящая от того, произошло диспергирование расплавленных кластеров или нет.

В зависимости от отношения диаметров D_{Al}/D_{AP} будем условно говорить об ультрадисперсном алюминии (если выполняется неравенство (1.10)) или об относительно крупнодисперсном алюминии, когда неравенство (1.10) не выполняется.

3.2.2. Ультрадисперсный алюминий

Рассмотрим ГКС, содержащую ультрадисперсные частицы алюминия. Если выполняется неравенство (1.10) формально из соотношения (3.3) имеем

$$D_{43}^{\infty} = D_{Al} f(0, \nu_{Al}, \nu_{AP}) \quad (3.4)$$

Как показано в гл.1, с точки зрения моделирования структуры ГКС этот предельный случай соответствует независимому размещению частиц алюминия и ПХА: частицы ПХА размещаются в объеме ГКС без учета частиц алюминия, а частицы алюминия размещаются в пространстве между частицами ПХА, как в пустом пространстве.

Таким образом, для моделирования структур, образованных ультрадисперсными частицами алюминия в ГКС, рассмотрим случайное размещение этих частиц в пустом пространстве с объемной концентрацией $\nu_{Al}^{ef} = \nu_{Al} / (1 - \nu_{AP})$. В безразмерном виде, когда все размеры отнесены к диаметру частиц алюминия, задача сводится к размещению сфер единичного диаметра внутри куба и характеризуется единственным параметром ν_{Al}^{ef} .

Расчет проводился для «образцов» с размерами 10x10x10, 20x20x20 и 30x30x30. Метод выделения кластеров контактирующих частиц описан в гл.1.

Рассмотрим сначала среднемассовые размеры субагломератов, образованных в результате плавления кластеров без диспергирования, считая, что вся масса кластера переходит в единый субагломерат – сферическую каплю.

Зависимость D_{43}/D_{Al} от эффективной концентрации алюминия в ГКС ν_{Al}^{ef} для рассматриваемого случая показана на рис.3.2 светлыми значками.

При малых концентрациях алюминия $\nu_{Al}^{ef} < \nu_{cr}$, где $\nu_{cr} \sim 0.15$, все расчетные значения (независимо от размеров «образца») группируются вблизи единой линейной зависимости

$$D_{43} = (1 + a \nu_{Al}^{ef}) D_{Al} \quad (3.5)$$

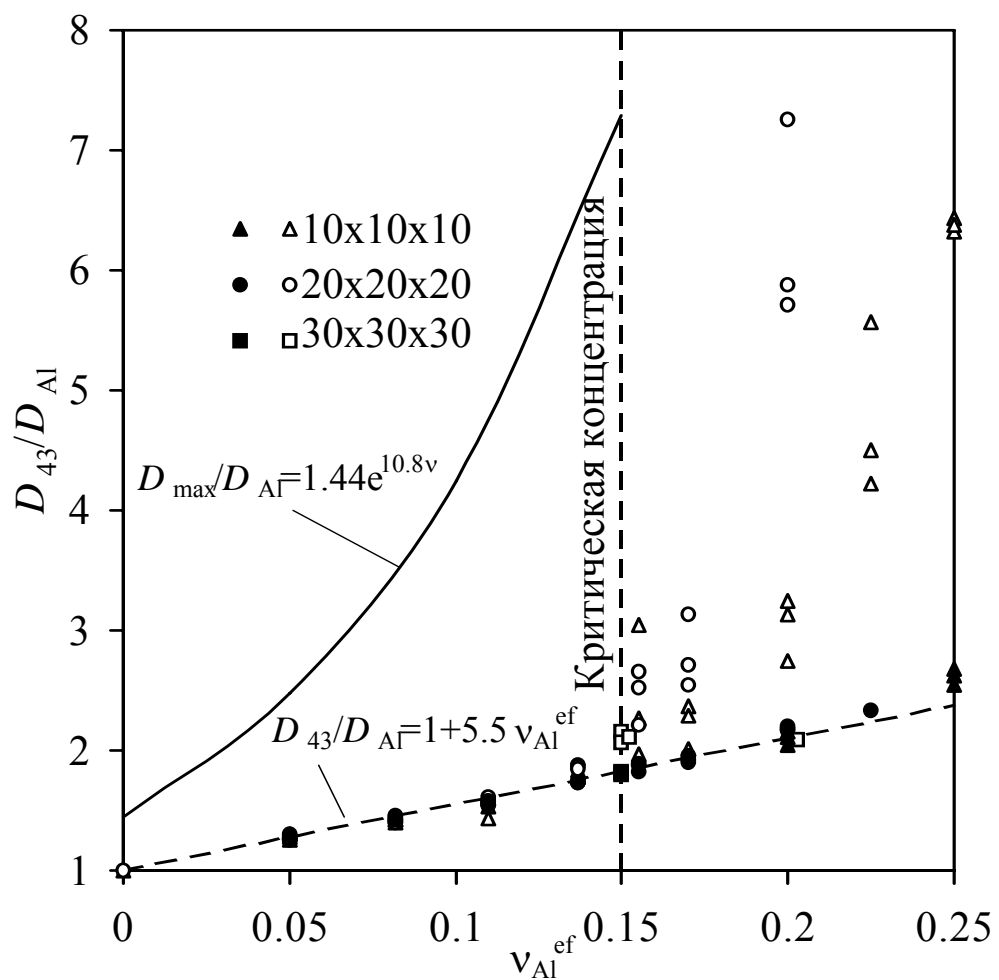


Рис.3.2. Зависимость среднемассового диаметра субагломератов от объемной концентрации ультрадисперсного алюминия в ГКС. Светлые значки – без учета диспергирования, темные – с учетом диспергирования кластеров.

где $a = 5 \dots 6$. При концентрациях $\nu_{Al}^{ef} > \nu_{cr}$ наблюдается резкое увеличение среднемассовых размеров кластеров: расчетные точки заметно отклоняются от линейной зависимости (3.5), при этом наблюдается значительный разброс расчетных значений при одной и той же концентрации алюминия. Чем меньше размеры расчетного «образца», тем сильнее разбросы; чем больше размеры «образца», тем медленнее расчетные точки отклоняются от зависимости (3.5) с увеличением ν_{Al}^{ef} . Эти закономерности объясняются тем, что при эффективных концентрациях алюминия в ГКС, меньших критической $\nu_{cr} \sim 0.15$, в системе имеются только изолированные кластеры, размеры которых существенно меньше размеров расчетного «образца». С увеличением концентрации алюминия происходит увеличение (в среднем) размеров кластеров, при этом растет вероятность появления кластера, пронизывающего весь «образец» (перколяционного кластера) и включающего в себя значительную массу исходных частиц алюминия (см. гл.1). При концентрациях алюминия $\nu_{Al}^{ef} > \nu_{cr}$, в системе, с вероятностью, близкой к единице, возникает перколяционный кластер, масса которого значительно колеблется от расчета к расчету, что вызывает повышенные разбросы среднемассового диаметра субагломератов. Это еще раз подтверждает, что концентрация $\nu_{cr} \sim 0.15$ является перколяционным пределом для системы одинаковых сферических частиц.

На рис.3.2 темными значками показаны результаты расчетов среднемассового диаметра субагломератов после диспергирования кластеров. Видно, что во всем рассчитанном диапазоне концентраций алюминия среднемассовый диаметр субагломератов описывается единой зависимостью (3.5). При $\nu_{Al}^{ef} < 0.15$ (т.е. ниже перколяционного предела) размеры капель, рассчитанные с учетом и без учета диспергирования совпадают. Это говорит о том, что, при относительно малых концентрациях алюминия в системе образуются небольшие и устойчивые кластеры, которые при плавлении не дробятся на более мелкие и не объ-

единяются с другими.

Размеры субагломератов, образовавшихся в результате диспергирования, можно рассматривать как нижнюю оценку размеров агломератов, которые совпадут, если плотность числа субагломератов в объеме ГКС мала и процесс столкновения субагломератов с агломератами на поверхности маловероятен.

Из соотношения (1.8) для максимального числа частиц в кластере видно, что, масса наибольшего кластера, и, следовательно, максимально возможный диаметр субагломератов $D_{\max}/D_{\text{Al}} = N_{\max}^{1/3} \approx 1.44 \exp(10.8\nu_{\text{Al}}^{\text{ef}})$, растут экспоненциально с концентрацией $\nu_{\text{Al}}^{\text{ef}}$. На рис.3.2 показана зависимость D_{\max}/D_{Al} от $\nu_{\text{Al}}^{\text{ef}}$. Зависимость приведена только для значений $\nu_{\text{Al}}^{\text{ef}} < \nu_{\text{cr}}$, для которых она имеет смысл. Теоретически, для бесконечного образца при $\nu_{\text{Al}}^{\text{ef}} \rightarrow \nu_{\text{cr}}$ без учета диспергирования $D_{\max}/D_{\text{Al}} \rightarrow \infty$. Конечное значение диаметра максимального субагломерата при $\nu_{\text{Al}}^{\text{ef}} = \nu_{\text{cr}}$, полученное в расчетах, связано с конечными размерами расчетных «образцов» ГКС. Экспоненциальный рост размеров агломератов с концентрацией алюминия в ГКС установлен экспериментально в работе [61]. На практике это проявляется в виде очень крупных одиночных агломератов, обнаруживаемых после сгорания образца ГКС [11,35,41,61].

3.2.3. Крупнодисперсный алюминий

Как было показано выше, для ультрадисперсного алюминия среднемассовый размер субагломератов в пределе $D_{\text{Al}}/D_{\text{AP}} \rightarrow 0$ пропорционален диаметру исходных частиц алюминия. Для системы одинаковых частиц это следует из соображений размерности, т.к. в задаче имеется единственный линейный масштаб - D_{Al} . Это ситуация имеет место только до тех пор, пока выполняется условие (1.10). В противном случае спектр субагломератов (и кластеров) будет зависеть от распределения частиц ПХА в объеме ГКС. Как показывают оценки

(см. гл.1), для реальных ГКС неравенство (1.10) выполняется только при очень низких концентрациях алюминия.

Если соотношение (1.10) не выполняется, при наличии в системе частиц ПХА даже в пределе $D_{Al}/D_{AP} \rightarrow 0$ среднемассовый диаметр субагломератов будет стремиться к конечному значению, особенно при больших концентрациях алюминия, когда основную роль играет диспергирование.

Для тех случаев, когда условие (1.10) не выполняется, перепишем зависимость (3.3) в виде

$$D_{43} = D_{AP} D_{43}^1(D_{Al}/D_{AP}, \nu_{Al}, \nu_{AP}) \quad (3.6)$$

где $D_{43}^1(D_{Al}/D_{AP}, \nu_{Al}, \nu_{AP})$ - безразмерная функция, имеющая конечный предел $\lim_{D_{Al}/D_{AP} \rightarrow 0} D_{43}^1(D_{Al}/D_{AP}, \nu_{Al}, \nu_{AP}) = D_{43}^1(0, \nu_{Al}, \nu_{AP})$. Это означает, что в рассматриваемом случае среднемассовые размеры субагломератов будут пропорциональны диаметру частиц ПХА

$$D_{43}^0 = D_{AP} D_{43}^1(0, \nu_{Al}, \nu_{AP}) \quad (3.7)$$

Т.о. для $D_{Al}/D_{AP} \rightarrow 0$ критерий (1.10) разграничивает случаи, когда среднемассовый диаметр субагломератов пропорционален диаметру исходных частиц алюминия, и когда – диаметру исходных частиц ПХА. В последнем случае частицы ПХА будут непосредственно влиять на распределение частиц алюминия в объеме ГКС и, следовательно, на спектр кластеров и субагломератов. При моделировании таких ГКС уже недопустимо независимое размещение частиц алюминия и ПХА.

Для моделирования структуры ГКС с крупнодисперсным алюминием методом вязкой суспензии проводилось совместное размещение частиц двух типов (крупных - ПХА и мелких - алюминия) в заданном объеме. Расчеты проводились как без диспергирования кластеров, так и с учетом их диспергирования при плавлении в волне горения. При расчетах использовались описанные выше алгоритмы.

Влияние частиц ПХА проявляется, главным образом, при диспергировании кластеров в волне горения и образовании субагломератов.

Обобщенные результаты расчетов процесса диспергирования кластеров представлены на рис.3.3 в виде зависимости относительного среднемассового диаметра субагломератов от концентрации алюминия ν_{Al} для разных d_{Al} при $\nu_{AP}=0.38$. Результаты расчетов показаны точками.

Полученные значения хорошо аппроксимируются аналитической зависимостью

$$d_{43} = d_{Al} + \alpha d_{Al}^m (\nu_{Al}^{ef})^n \quad (3.8)$$

при

$$\alpha=4.79; m=0.22; n=1.6 \quad (3.9)$$

Эта зависимость показана на рис.3.3 сплошными линиями.

Зависимость (3.8) может быть обобщена на произвольные ν_{AP} , если допустить, что коэффициенты α , m и n являются функциями ν_{AP} . Предельный случай $\nu_{AP}=0$ соответствует рассмотренному выше независимому размещению частиц алюминия и ПХА, когда выполняется условие (1.10). Таким образом, при $\nu_{AP} \rightarrow 0$ зависимость (3.8) должна переходить в зависимость (3.5). Другими словами, при $\nu_{AP} \rightarrow 0$: $\alpha \rightarrow 5.5$, $m \rightarrow 1$ и $n \rightarrow 1$. Предполагая линейную зависимость α , m и n от ν_{AP} из этого условия получим

$$\alpha = 5.5 - 2\nu_{AP}; m = 1 - 2\nu_{AP}; n = 1 + 1.5\nu_{AP} \quad (3.10)$$

Расчет по формуле (3.8) с параметрами (3.10) при $\nu_{AP}=0.38$ по сравнению с данными (3.9) дает ошибку не более 10%, что вполне приемлемо, если учесть приближенный характер модели.

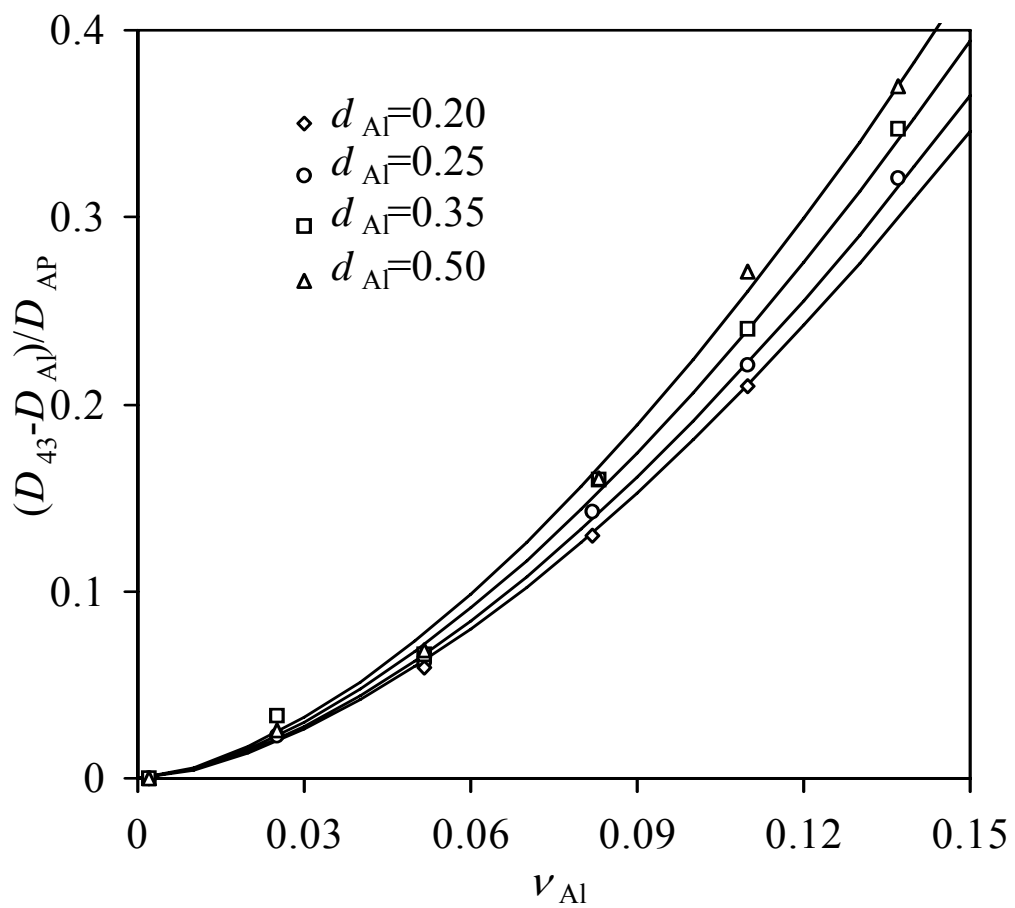


Рис.3.3. Зависимость среднемассового диаметра субагломератов после диспергирования от объемной концентрации алюминия в ГКС для крупнодисперсных частиц алюминия при $\nu_{AP}=0.38$.

Зависимости (3.8), (3.10) указывают на то, что с увеличением v_{AP} влияние дисперсности исходных частиц алюминия на среднемассовый диаметр субагломератов ослабевает. Этот же вывод следует из всего проведенного выше анализа.

На рис.3.4 для сравнения приведены среднемассовые размеры агломератов, полученные экспериментально [41] для некоторого класса ГКС и среднемассовые размеры субагломератов, рассчитанные по формулам (3.8), (3.10) для тех же составов. Видно, что полученные расчетом среднемассовые размеры субагломератов, в среднем в 1.7 раза меньше, чем размеры образующихся агломератов. Это указывает на то, что процесс агломерации не заканчивается образованием субагломератов из кластеров контактирующих частиц: у поверхности горения происходит интенсивное объединение отдельных субагломератов в более крупные частицы – агломераты. У всех рассмотренных составов для образования окончательных агломератов требуется, в среднем, объединение пяти субагломератов. Это может быть связано также с тем, что процесс диспергирования кластера в приповерхностном слое не успевает завершиться до выхода на поверхность горения и субагломераты оказываются связанными между собой перемычками из расплавленных или спекшихся частиц алюминия.

3.3. Математическая формулировка модели агломерации

3.3.1. Вывод основного уравнения

Развитые представления позволяют сформулировать статистическую модель агломерации алюминия при горении ГКС.

В дальнейшем будут использоваться следующие основные допущения:

- поверхность горения матрицы - плоская;
- поверхность горения матрицы и изотерма $T = T_m$ перемещаются с одина-

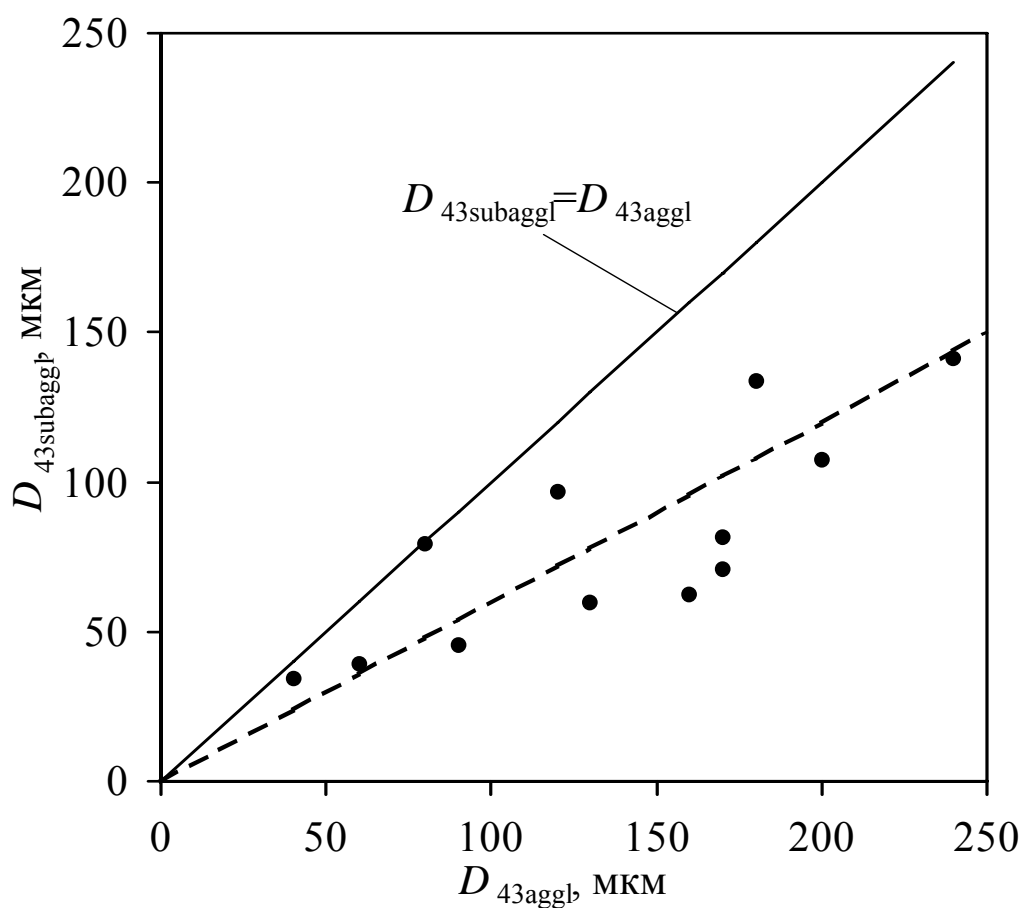


Рис.3.4. Сравнение экспериментальных значений среднемассовых размеров агломератов D_{43aggl} [41] и среднемассовых размеров субагломератов

$D_{43subaggl}$, рассчитанных по формулам (4.8), (4.10).

Штриховая линия – аппроксимация.

- ковыми постоянными скоростями, равными линейной скорости горения ГКС;
- субагломераты “вморожены” в каркасный слой и могут укрупняться только на поверхности горения;
 - наиболее вероятными являются парные столкновения агломерат - субагломерат и агломерат - агломерат;
 - при слиянии агломератов между собой и агломератов с субагломератами образуются агломераты с массой, равной сумме масс слившихся частиц;
 - изменением размеров агломератов за счет их горения на поверхности КС пренебрегаем;
 - плотность агломератов и субагломератов ρ_a одинаковая и является константой ГКС.

Рассмотрим поверхность горения КС, имеющую площадь S . Часть этой поверхности будет занята матрицей, имеющей площадь $S_M = (1 - \nu_{AP})S$, а остальная часть - сечениями частиц ПХА.

На поверхности горения имеются скрепленные с ней агломераты, которые могут быть описаны функцией $N_\Sigma(M)dM$, представляющей собой число агломератов с массой в диапазоне $[M, M + dM]$ на поверхности горения.

Образующиеся в каркасном слое субагломераты выносятся на поверхность горения за счет выгорания поверхностных слоев углеродистого каркаса. Этот процесс описывается количеством субагломератов с массой $[m, m + dm]$, выносимых на поверхность горения за единицу времени $\lambda_\Sigma(m)dm$.

Субагломераты, выносимые на поверхность, могут сталкиваться с агломератами, находящимися на поверхности и сливаться, образуя более крупные агломераты.

Процесс столкновения агломератов с субагломератами, выносимыми на поверхность, удобно описывать в системе отсчета, связанной с поверхностью горения.

Относительно этой системы отсчета агломераты, скрепленные с поверхностью горения, покоятся, а субагломераты движутся к поверхности горения со скоростью, равной скорости горения ГКС, и с плотностью потока $\lambda_{\Sigma}(m)dm$.

Рассмотрим процесс столкновения субагломератов с агломератами. Выход субагломератов на поверхность горения можно представить как случайный процесс бросания частиц на некоторую поверхность, на которой расположены другие частицы.

Так как субагломераты находятся на поверхности горения матрицы, а субагломераты выходят также на поверхность горения матрицы, то эквивалентный процесс бросания происходит только на поверхность матрицы и вероятность столкновения субагломерата m с агломератом M равна

$$P_1 = \sigma(M, m) / S_M \quad (3.11)$$

где $\sigma(M, m)$ - сечение захвата субагломерата m агломератом M .

Формула (3.11) описывает вероятность столкновения, если на поверхности горения находится только один агломерат.

Если на поверхности находится несколько агломератов, то вероятность столкновения субагломерата m с любым агломератом из диапазона $[M, M+dM]$ при условии, что он столкнется хотя бы с одним агломератом, равна

$$P_1(M, m) N_{\Sigma}(M) dM \bigg/ \int_0^{\infty} P_1(M, m) N_{\Sigma}(M) dM$$

Введем вероятность того, что субагломерат m не столкнется ни с одним агломератом: $P_0(m)$. Тогда вероятность того, что он столкнется хотя бы с одним агломератом, равна $1 - P_0(m)$, а вероятность того, что данный субагломерат при выходе на поверхность столкнется с любым агломератом из диапазона $[M, M+dM]$ равна

$$P(M, m) dM = [1 - P_0(m)] P_1(M, m) N_{\Sigma}(M) dM \bigg/ \int_0^{\infty} P_1(M, m) N_{\Sigma}(M) dM \quad (3.12)$$

Здесь рассматривается приближение парных столкновений, т.е. считается, что субагломерат может столкнуться только с одним агломератом, после чего он будет им поглощен. Если на поверхности находится несколько агломератов, столкновение с конкретным из них произойдет только в том случае, если он не столкнется с остальными. В этом принципиальное отличие столкновения частиц при агломерации от столкновения частиц, например, в кинетической теории газов [15,16,74]. Заметим, что вероятность столкновения (3.12) не ограничена малыми концентрациями частиц на поверхности.

Считая столкновения с разными частицами независимыми событиями, легко показать, что вероятность $P_0(m)$ определяется соотношением

$$P_0(m) = \prod_M [1 - P_1(M, m)]$$

Прологарифмируем это выражение, учитывая очевидные соотношения

$$\ln[P_0(m)] = \sum_M \ln[1 - P_1(M, m)] \approx -\sum_M P_1(M, m) \approx -\int_0^{\infty} P_1(M, m) N_{\Sigma}(M) dM$$

Используя (3.11) и, вводя число частиц с массой $[M, M+dM]$ на единице поверхности матрицы

$$N(M) = N_{\Sigma}(M)/S_M \quad (3.13)$$

для вероятности того, что субагломерат, выйдя на поверхность горения, не столкнется ни с одним агломератом и, следовательно, сам станет агломератом, получим выражение

$$P_0(m) = \exp \left[- \int_0^{\infty} \sigma(M, m) N(M) dM \right] \quad (3.14)$$

Тогда формула (3.12) для вероятности захвата субагломерата агломератом примет вид

$$P(M, m) dM = Q(m) P_1(M, m) N_{\Sigma}(M) dM \quad (3.15)$$

$$Q(m) = -[1 - P_0(m)] / \ln[P_0(m)] \quad (3.16)$$

Общее число субагломератов с массой $[m, m + dm]$, захваченных агломератами с массой $[M, M + dM]$ на поверхности горения за единицу времени, равно $P(M, m)\lambda_{\Sigma}(m)dMdm$. При этом образуется агломерат с массой $M + m$.

Введем плотность потока субагломератов, отнесенную к единице поверхности матрицы

$$\lambda(m) = \lambda_{\Sigma}(m)/S_M \quad (3.17)$$

Очевидно, можно записать $\lambda(m) = uN_S(m)$, где $N_S(m)dm$ - числовая объемная плотность субагломератов в каркасном слое (в матрице) в диапазоне масс $[m, m + dm]$; u - линейная скорость горения ГКС.

Число агломератов с массой $[M, M + dM]$, образующихся на поверхности горения ГКС в единицу времени за счет захвата субагломератов, равно

$$J_1 dM = S_M dM \int_0^M \sigma(M - m, m) N(M - m) Q(m) \lambda(m) dm \quad (3.18)$$

Число агломератов с массой $[M, M + dM]$, захвативших за единицу времени на поверхности горения ГКС субагломераты, равно

$$J_2 dM = S_M dM \int_0^{\infty} \sigma(M, m) N(m) Q(m) \lambda(m) dm \quad (3.19)$$

Число агломератов с массой $[M, M + dM]$, возникших на поверхности горения за счет вышедших и не захваченных субагломератов, равно

$$J_3 dM = S_M \lambda(M) P_0(M) dM \quad (3.20)$$

Другим процессом, приводящим к укрупнению агломератов, является их столкновение между собой на поверхности горения за счет подвижности агломератов.

Введем число агломератов с массами $[M_1, M_1 + dM_1]$ и $[M_2, M_2 + dM_2]$, сталкивающихся на единице поверхности матрицы за единицу времени $G(M_1, M_2) dM_1 dM_2$. Тогда скорость образования агломератов $[M, M + dM]$ за счет слияния агломератов на поверхности горения определяется соотношением

$$J_4 dM = S_M dM \int_0^M G(M - M_1, M_1) dM_1 \quad (3.21)$$

Уменьшение числа агломератов массы $[M, M + dM]$ за счет слияния с другими агломератами на поверхности происходит со скоростью

$$J_5 dM = S_M dM \int_0^\infty G(M, M_1) dM_1 \quad (3.22)$$

Уменьшение числа агломератов на поверхности происходит за счет отрыва частиц.

Вводя вероятность того, что агломерат с массой M покинет поверхность горения за время dt : $\Lambda(M)dt$, скорость уноса агломератов с поверхности горения ГКС запишем в виде

$$J_6 dM = S_M dM \Lambda(M) N(M) \quad (3.23)$$

Учитывая описанные механизмы эволюции агломератов, уравнение баланса агломератов на поверхности горения можно записать в виде

$$\frac{\partial N(M)}{\partial t} = (J_1 + J_3 + J_4 - J_2 - J_5 - J_6) / S_M$$

или с учетом соотношений (3.18) - (3.23):

$$\begin{aligned} \frac{\partial N(M)}{\partial t} = & \int_0^M \sigma(M - m, m) N(M - m) Q(m) \lambda(m) dm - \\ & - \int_0^\infty \sigma(M, m) N(M) Q(m) \lambda(m) dm + \lambda(M) P_0(m) + \\ & + \int_0^M G(M - m, m) dm - \int_0^\infty G(M, m) dm - \Lambda(M) N(M) \end{aligned} \quad (3.24)$$

Уравнение (3.24) является общим уравнением агломерации, независимо от типа ГКС и физических свойств ее компонентов (связующего, окислителя, металла и т.д.). Отметим, что уравнение агломерации подобно уравнению Больцмана в кинетической теории газов [15,16,74,128]. Легко видеть, что это сходство не только внешнее, оно связано с похожей физикой обоих процессов – случайным столкновением частиц.

Разные частные модели агломерации будут отличаться видом зависимостей эффективного сечения захвата $\sigma(M, m)$ и вероятности отрыва агломерата $\Lambda(M)$.

Для малых концентраций частиц на поверхности горения вероятность отсутствия столкновений $P_0(m_0) \rightarrow 1$ и, в соответствии с (3.16), $Q(m_0) \rightarrow 1$. Это соответствует случаю столкновения частиц, рассматриваемому в кинетической теории [15,16,74]. Уравнение агломерации для малых концентраций частиц на поверхности горения было получено в работах [105,186].

Очевидно, число агломератов с массой $[M, M + dM]$, поступающих в газовую фазу с единицы поверхности горения ГКС за единицу времени, равно

$$J_0 dM = dM(1 - v_{AP})\Lambda(M)N(M)$$

Функция плотности распределения (ФПР) числа агломератов (числовая ФПР) в газовой фазе у поверхности горения равна

$$P(M) = \frac{\Lambda(M)N(M)}{\int_0^{\infty} \Lambda(M)N(M)dM} \quad (3.25)$$

Легко видеть, что плотность распределения $P(M)$ отличается от плотности распределения агломератов на поверхности горения $N(M)$, за исключением частного случая $\Lambda = const$.

Наряду с числовой ФПР агломератов введем массовую ФПР $P_M(M)dM$, определенную, как массовая доля агломератов в диапазоне $[M, M+dM]$:

$$P_M(M) = \frac{M\Lambda(M)N(M)}{\int_0^{\infty} M\Lambda(M)N(M)dM} \quad (3.26)$$

Функции (3.25) и (3.26) являются граничными условиями для процессов эволюции агломератов в газовом потоке и именно эти функции измеряют экспериментально путем отбора агломератов из газового потока вблизи поверхности горения.

Анализ механизмов (3.18) - (3.23) образования и формирования агломератов показывает, что существуют два основных механизма, действующих в разных диапазонах дисперсности:

- формирование мелкодисперсной фракции связано с образованием субагломератов, не захваченных агломератами;
- формирование крупнодисперсной фракции связано с процессами укрупнения на поверхности горения за счет слияния агломератов с субагломератами и между собой.

Существование двух существенно разных механизмов может приводить к двухмодальному распределению агломератов, наблюдаемому экспериментально [11].

Заметим, в рамках рассматриваемой модели принципиально можно учесть укрупнение агломератов на поверхности горения, связанное с их подвижностью на поверхности горения, которое описывается функцией $G(M_1, M_2)$.

Спектр субагломератов и, следовательно, плотность потока $\lambda(m)$ могут быть определены по модели рассмотренной в разделе 3.2, и в дальнейшем считаются заданными функциями.

Рассмотрим остальные процессы.

3.3.2. Частные модели

3.3.2.1. Эффективное сечение захвата $\sigma(M, m)$

Принимая, что агломераты и субагломераты имеют сферическую форму, эффективное сечение столкновения агломерата M с субагломератом m равно

$$\sigma_0(M, m) = \pi \left(\frac{3}{4\pi \rho_a} \right)^{2/3} (M^{1/3} + m^{1/3})^2 \quad (3.27)$$

Однако, следует учитывать, что не все столкнувшиеся частицы сольются в один агломерат.

Процесс захвата субагломерата агломератом определяется физическим состоянием сталкивающихся частиц. По-видимому, определяющим фактором является агрегатное состояние поверхности частиц и, в первую очередь, существование твердой оксидной пленки, препятствующей слиянию частиц.

Для учета этого эффекта введем вероятность захвата (коэффициент аккомодации) $\chi(M, m)$ агломератом M субагломерата m при их столкновении.

Тогда эффективное сечение захвата равно

$$\sigma(M, m) = \chi(M, m) \sigma_0(M, m)$$

Частными случаями являются:

- $\chi(M, m) = \text{const}$, например $\chi = 1$, когда все сталкивающиеся частицы сливаются в единый агломерат;
- $\chi(M, m) = \begin{cases} 0, & \text{при } T_p < T_m \\ 1, & \text{при } T_p \geq T_m \end{cases}$,

где T_p - температура субагломерата с массой m у поверхности горения.

В последнем случае укрупнение агломерата при столкновении частиц возможно только, когда субагломерат находится в расплавленном состоянии, т.е. когда диаметр исходных частиц алюминия удовлетворяет неравенству (3.1).

3.3.2.2. Вероятность отрыва агломерата от поверхности $\Lambda(M)$

Условно можно выделить три основных механизма отрыва агломератов:

- аэродинамический;
- мелкодисперсный;
- столкновительный.

В общем случае вероятность отрыва $\Lambda = \Lambda_a + \Lambda_M + \Lambda_S$, где $\Lambda_a, \Lambda_M, \Lambda_S$ -

вероятности отрыва, соответственно, по аэродинамическому, мелкодисперсному и столкновительному механизмам.

Аэродинамический механизм связан с действием на агломерат аэродинамической силы со стороны газов, оттекающих от поверхности горения. На агломерат, находящийся на поверхности горения, действуют удерживающая адгезионная сила F_{ad} и отрывающая аэродинамическая сила F_a [11,34].

Условие отрыва агломерата от поверхности горения имеет вид

$$F_a > F_{ad} \quad (3.28)$$

Адгезионная сила связывает агломерат с каркасным слоем и носит случайный характер.

Случайный характер аэродинамической силы связан с флуктуацией скорости оттекающих продуктов разложения и с гетерогенностью ГКС.

Для средних и крупных частиц отрывающая аэродинамическая сила может быть значительной и определяющее значение имеет прочность поверхностных слоев углеродистого каркаса.

Для мелкодисперсных агломератов отрывающая аэродинамическая сила мала и не в состоянии преодолеть адгезионную силу, связывающую агломерат с каркасным слоем. Однако, гидродинамическое сопротивление, которым обладает пористый каркасный слой, может приводить к уносу его элементов и, в том числе, связанных с ними мелкодисперсных агломератов. Таким образом, в отличие от аэродинамического механизма, при мелкодисперсном механизме отрыва агломератов вероятность отрыва Λ практически не зависит от массы агломерата, а определяется только свойствами каркасного слоя, при этом $\Lambda_a \approx 0, \Lambda_s \approx 0$.

“Столкновительный” механизм отрыва характерен для относительно крупных агломератов, для которых адгезионная сила является значительной и регулярной, вследствие большой поверхности контакта агломерата с каркасным слоем.

В этом случае отрыв агломерата происходит при выходе на поверхность горения частицы ПХА (“столкновение” агломерата с частицей ПХА), так как адгезия с горячей частицей ПХА отсутствует.

Для крупных агломератов аэродинамический и столкновительный механизмы отрыва могут быть объединены и в дальнейшем будем говорить об обобщенном столкновительном механизме отрыва ($\Lambda_a \approx 0, \Lambda_M \approx 0, \Lambda \approx \Lambda_S$).

В самом деле, для крупных агломератов аэродинамическая сила от разложения связующего недостаточна для преодоления адгезионных сил, поэтому аэродинамический отрыв возможен только при разложении под каркасным слоем частицы ПХА. Условно это также может рассматриваться как столкновение агломерата с частицей ПХА.

Столкновение агломерата с частицей ПХА будем описывать в системе отсчета, связанной с поверхностью горения, в которой частицы ПХА налетают на агломераты со скоростью горения ГКС.

Частицы ПХА считаются сферическими.

Эффективное сечение столкновения агломерата массой M с частицей ПХА радиуса r равно

$$\sigma_{AP}(M, r) = \pi \left(\left(\frac{3}{4\pi\rho_a} \right)^{1/3} M^{1/3} + r \right)^2 \chi_{AP}(M, r) \quad (3.29)$$

где $\chi_{AP}(M, r)$ - коэффициент захвата, учитывающий, что не каждое столкновение с частицей ПХА приводит к отрыву агломерата.

В отличие от субагломерата, который при первом же столкновении с агломератом исчезает, частица ПХА может сталкиваться сразу с несколькими агломератами. Кроме того, частицы ПХА распределены равномерно по всему объему ГКС, а не только матрицы и поэтому процесс выхода частицы ПХА можно рассматривать как случайный процесс бросания на всю поверхность горения, а не только на поверхность матрицы, как в случае субагломерата.

Вероятность столкновения частицы ПХА радиуса r с агломератом M равна $\sigma_{AP}(M, r)/S$. Считается, что частица ПХА столкнется одновременно со всеми агломератами, центры которых попадут в круг площадью $\sigma_{AP}(M, r)$.

Таким образом, вероятность отрыва агломератов по обобщенному столкновительному механизму равна вероятности столкновения агломерата с частицей ПХА:

$$\Lambda_S(M) = u \int_0^{\infty} \sigma_{AP}(M, r) n(r) dr \quad (3.30)$$

где $n(r)dr$ - число частиц ПХА с радиусом $[r, r + dr]$ в единице объема ГКС.

3.3.3. Точные решения уравнения агломерации

Проведем анализ уравнения (3.24) для стационарного процесса $\left(\frac{\partial N}{\partial t} = 0\right)$ при $G(M_1, M_2) = 0$.

Прежде всего, отметим очевидное соотношение неразрывности для стационарного процесса

$$\int_0^{\infty} m \lambda(m) dm = \int_0^{\infty} M \Lambda(M) N(M) dM = \frac{u \gamma \mu_{Al}}{1 - v_{AP}} \quad (3.31)$$

описывающее тот факт, что масса всех образующихся субагломератов, в конечном счете, уносится в виде агломератов с поверхности горения, γ - плотность Г-КС, μ_{Al} - массовая доля алюминия в ГКС.

Рассмотрим точное решение уравнения агломерации для монодисперсных субагломератов.

В реальных условиях субагломераты будут монодисперсными, если порошок исходного металла был монодисперсным, а слиянием частиц исходного металла в субагломераты в пределах каркасного слоя можно пренебречь.

Таким образом, все субагломераты имеют одинаковую массу m_0 , а ФПР субагломератов имеет δ - особенность:

$$N_S = N_S^0 \delta(m - m_0) \quad (3.32)$$

Как следует из условия неразрывности (3.31) $N_S^0 = \frac{\gamma \mu_{Al}}{(1 - v_{AP}) m_0}$.

Подставляя (3.32) в уравнение агломерации (3.24), получим

$$\begin{aligned} & \sigma(M - m_0, m_0) N(M - m_0) Q(m_0) N_S^0 - N(M) \sigma(M, m_0) Q(m_0) N_S^0 + \\ & + N_S^0 \delta(M - m_0) P_0(m_0) = \Lambda^*(M) N(M) \end{aligned} \quad (3.33)$$

где $\Lambda^* = \Lambda/u$.

Очевидно, в такой системе масса агломератов может принимать только дискретные значения nm_0 , где n - число субагломератов, объединившихся в данный агломерат. Очевидно, n можно рассматривать как относительную массу агломератов (отнесенную к массе одного субагломерата).

Решение уравнения (3.33) будем искать в виде

$$N(M) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \delta(M - nm_0) \quad (3.34)$$

где коэффициент A_n равен числу агломератов с массой nm_0 на единице поверхности матрицы.

Подставляя соотношение (3.34) в уравнение (3.33), получим систему рекуррентных соотношений для коэффициентов A_n , решение которых можно представить в виде

$$\begin{aligned} A_n &= A_0 \prod_{k=1}^n \left[\frac{N_S^0 \sigma[(k-1)m_0, m_0] Q(m_0)}{\Lambda^*(k m_0) + N_S^0 \sigma(k m_0, m_0) Q(m_0)} \right]; n = 1, 2, 3, \dots \\ A_0 &= \frac{P_0(m_0)}{\sigma(0, m_0) Q(m_0)} \end{aligned} \quad (3.35)$$

Вероятность выхода субагломерата на поверхность горения без столкновений с агломератами $P_0(m_0)$ является собственной функцией задачи и, в соответствии с (3.14), (3.34), определяется решением нелинейного уравнения

$$P_0(m_0) = \exp \left[- \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sigma(nm_0, m_0) \right] \quad (3.36)$$

с использованием соотношений (3.35).

Полученные соотношения полностью определяют спектр агломератов для монодисперсных субагломератов при любых механизмах отрыва агломератов от поверхности $\Lambda(M)$ и любых схемах захвата субагломератов агломератами $\sigma(M, m)$.

Рассмотрим более общий случай агломерации, когда исходные частицы металла в ГКС являются монодисперсными, но до выхода на поверхность они могут объединяться в субагломераты. Это приводит к тому, что спектр субагломератов является полидисперсным, но при этом остается дискретным: массы субагломератов могут принимать только дискретные значения nm_0 , где $n=1, 2, \dots$. В этом случае ФПР субагломератов вместо (3.32) будет иметь вид

$$N_S(m) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \delta(m - n m_0) \quad (3.37)$$

где коэффициенты B_n равны числу субагломератов с массой nm_0 в единице объема матрицы, причем, как следует из уравнения неразрывности (3.31),

$$\sum_{n=1}^{\infty} n B_n = \frac{\gamma \mu_{Al}}{(1 - v_{AP}) m_0}.$$

Агломераты будут иметь полидисперсный дискретный

спектр, описываемый распределением (3.34).

Для любой массы агломератов $M = km_0$ ($k=1, 2, \dots$) уравнение агломерации (3.24) принимает вид

$$\begin{aligned}
& \sum_{n=1}^{k-1} B_n \sigma(km_0 - nm_0, nm_0) N(km_0 - nm_0) Q(nm_0) - \\
& - N(km_0) \sum_{n=1}^{\infty} B_n \sigma(km_0, nm_0) Q(nm_0) + \\
& + \sum_{n=1}^{\infty} B_n P_0(nm_0) \delta(km_0 - nm_0) = \Lambda^*(km_0) N(km_0)
\end{aligned} \tag{3.38}$$

Подставляя в уравнение (3.38) функцию (3.34), после простых преобразований получим рекуррентные соотношения для коэффициентов A_n :

$$\begin{aligned}
A_n &= \left[P_0(km_0) B_k + \sum_{n=1}^{k-1} A_n B_{k-n} Q[(k-n)m_0] \sigma[nm_0, (k-n)m_0] \right] \psi(km_0) \\
\psi(M) &= [\Lambda(M) + \varphi(M)]^{-1}; \varphi(M) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n Q(nm_0) \sigma(M, nm_0)
\end{aligned} \tag{3.39}$$

Собственные функции задачи $P_0(km_0)$ для $k=1, 2, \dots$ определяются решением системы нелинейных уравнений

$$P_0(km_0) = \exp \left[- \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sigma(nm_0, km_0) \right] \tag{3.40}$$

с коэффициентами (3.39).

Легко видеть, что для монодисперсных субагломератов, для которых $B_1 = N_S^0$; $B_n = 0$ ($n > 1$) решение (3.39), (3.40) переходит в решение (3.35), (3.36).

По аналогии с ФПР $P_M(M)$ для непрерывного спектра агломератов введем массовую долю агломератов P_n , приходящуюся на моду n дискретного спектра (3.34):

$$P_n = n \Lambda^*(nm_0) A_n / \left[\sum_{k=1}^{\infty} k \Lambda^*(km_0) A_k \right] \tag{3.41}$$

Среднемассовый диаметр агломератов для дискретного спектра (3.41) определяется по формуле

$$D_{43}^a = \sum_{k=1}^{\infty} k^{1/3} P_k \tag{3.42}$$

3.3.4. Результаты моделирования

Рассмотрим некоторые результаты расчетов, проведенных для монодисперсных субагломератов (3.35), (3.36).

В расчетах использовались следующие характеристики ГКС:

$\mu_{AI}=0.2$; $\mu_{AP}=0.7$ (массовая доля ПХА в ГКС); $\gamma=1850\text{кг/м}^3$; числовая ФПР частиц ПХА $P_{AP}(D)dD$, равная относительной доле числа частиц ПХА в диапазоне $[D, D+dD]$, задавалась в виде

$$P_{AP} = C_{AP} D^3 \exp(-D/D_{AP}^0) \quad (3.43)$$

для сплошного спектра ПХА и

$$P_{AP}(D) = \begin{cases} (D_{\max} - D_{\min})^{-1}, & \text{если } D_{\min} < D < D_{\max} \\ 0, & \text{если } D < D_{\min} \text{ или } D > D_{\max} \end{cases} \quad (3.44)$$

для узкой фракции ПХА. Здесь $C_{AP} = \left[6(D_{AP}^0)^4 \right]^{-1}$; параметр D_{AP}^0 связан со среднемассовым диаметром частиц ПХА соотношением $D_{43}^{AP} = 7D_{AP}^0$, а максимальный и минимальный диаметры ПХА для узкой фракции задавались, исходя из условия $2(D_{\max} - D_{\min})/(D_{\max} + D_{\min}) = 0.1$.

Диаметр субагломератов D_0 , изменялся от 5 мкм до 50 мкм. Коэффициенты аккомодации $\chi(M, m)=1$ и $\chi_{AP}(M, r)=1$.

На рис.3.5 показаны зависимости массовой доли агломератов (3.41) от относительной массы n для спектров ПХА (3.43) и (3.44). Заметим, что в силу дискретности спектра агломератов массовые доли определены только для целых значений n , поэтому на рис.3.5 приведены, фактически, огибающие соответствующих распределений.

Наряду с массовыми долями для дискретного спектра можно условно ввести понятие массовой ФПР агломератов. Заметим, что для рассматриваемого

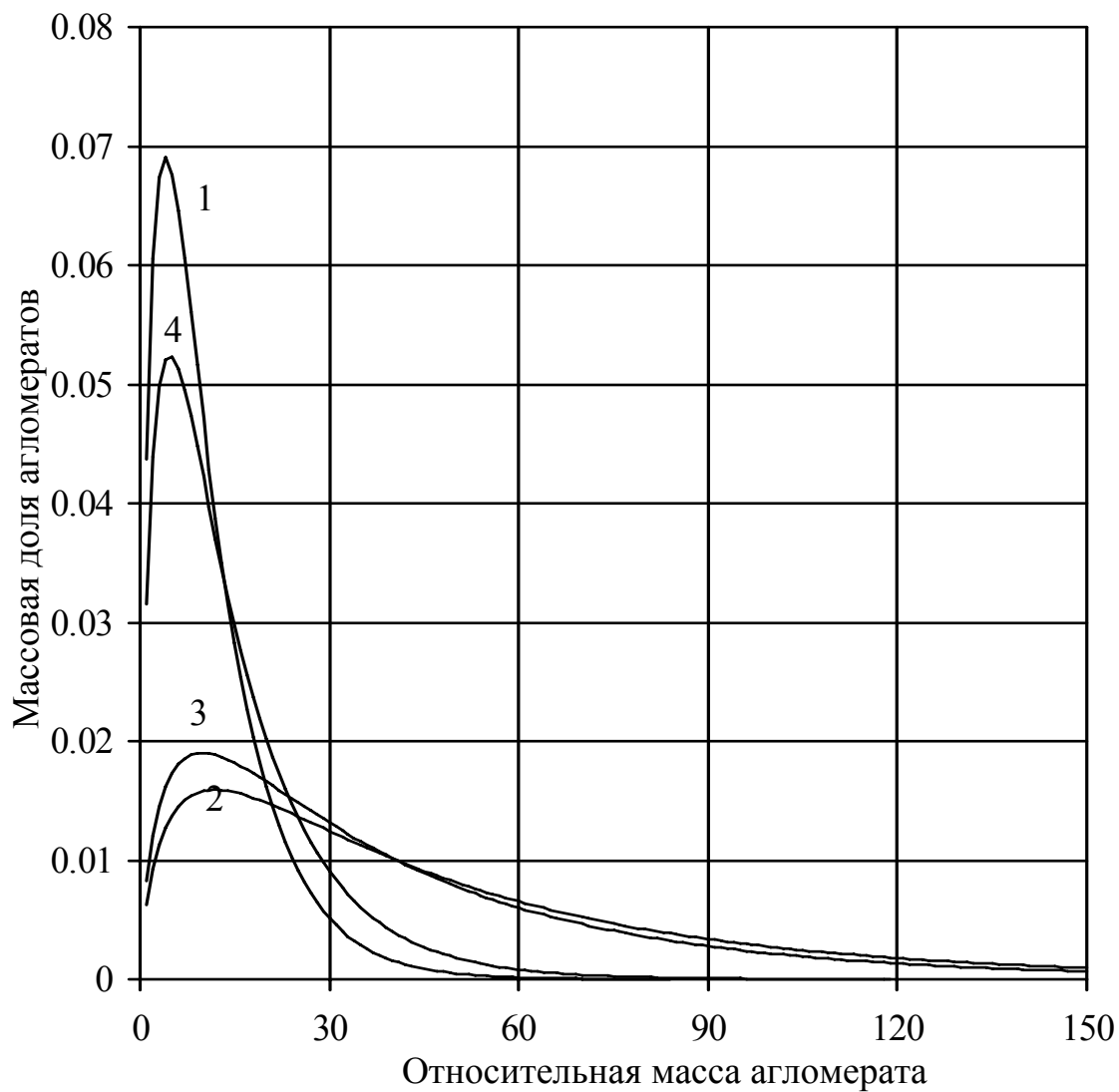


Рис.3.5. Зависимость массовой доли агломератов от их относительной массы
(аналитическое решение).

1,2 - непрерывный спектр частиц ПХА; (1 - $D_{43}^{AP} = 105$ мк; 2 - $D_{43}^{AP} = 280$ мк;

$D_0 = 20$ мк;); 3,4 - узкая фракция ПХА ($D_{43}^{AP} = 200$ мк;);

(3 - $D_0 = 20$ мк; 4 - $D_0 = 40$ мк).

дискретного спектра агломератов ФПР уже в силу своего определения является многомодальной.

На практике такая функция для реальной системы частиц строится, например, с помощью набора сит, с некоторым шагом размеров ячеек [38,41]. После просеивания частиц на таких ситах выделяются узкие фракции, относительная масса которых, отнесенная к шагу размеров ячеек и будет массовой ФПР. Для частиц с непрерывным спектром построение ФПР не вызывает вопросов, однако для дискретного спектра такое построение ФПР приводит, фактически, к “размазыванию” массы частиц одного или нескольких дискретных размеров на диапазоне диаметров, равном шагу размеров ячеек. В результате многомодальность, присущая точной ФПР исчезает. Легко видеть, что результат построения ФПР будет существенно зависеть от шага размеров ячеек: при уменьшении шага ФПР приближается к дискретному набору δ -функций. В настоящей работе при построении массовой ФПР использовались следующие условия: каждый диапазон диаметров обязательно включает в себя хотя бы одну моду спектра агломератов, если в данный диапазон диаметров входит несколько мод, его ширина не должна превышать 5 мкм. Очевидно, наряду с принятым определением ФПР для дискретного спектра, могут быть предложено и другие.

На рис.3.6 приведены некоторые массовые ФПР для сплошного спектра и узкой фракции ПХА. Видно, что ФПР 1 и 3, соответствующие относительно малым $D_{43}^{AP} \leq 200 \text{ мкм}$, имеют двухмодальный характер (первая слабо выраженная мода соответствует исходным субагломератам). Для относительно крупных частиц ПХА первая мода исчезает и ФПР носит одномодальный характер.

Во многих экспериментальных работах по агломерации установлена корреляция между среднемассовым диаметром агломератов D_{43}^a и среднемассовым размером частиц ПХА D_{43}^{AP} .

На рис.3.7 приведены теоретические зависимости, рассчитанные по фор-

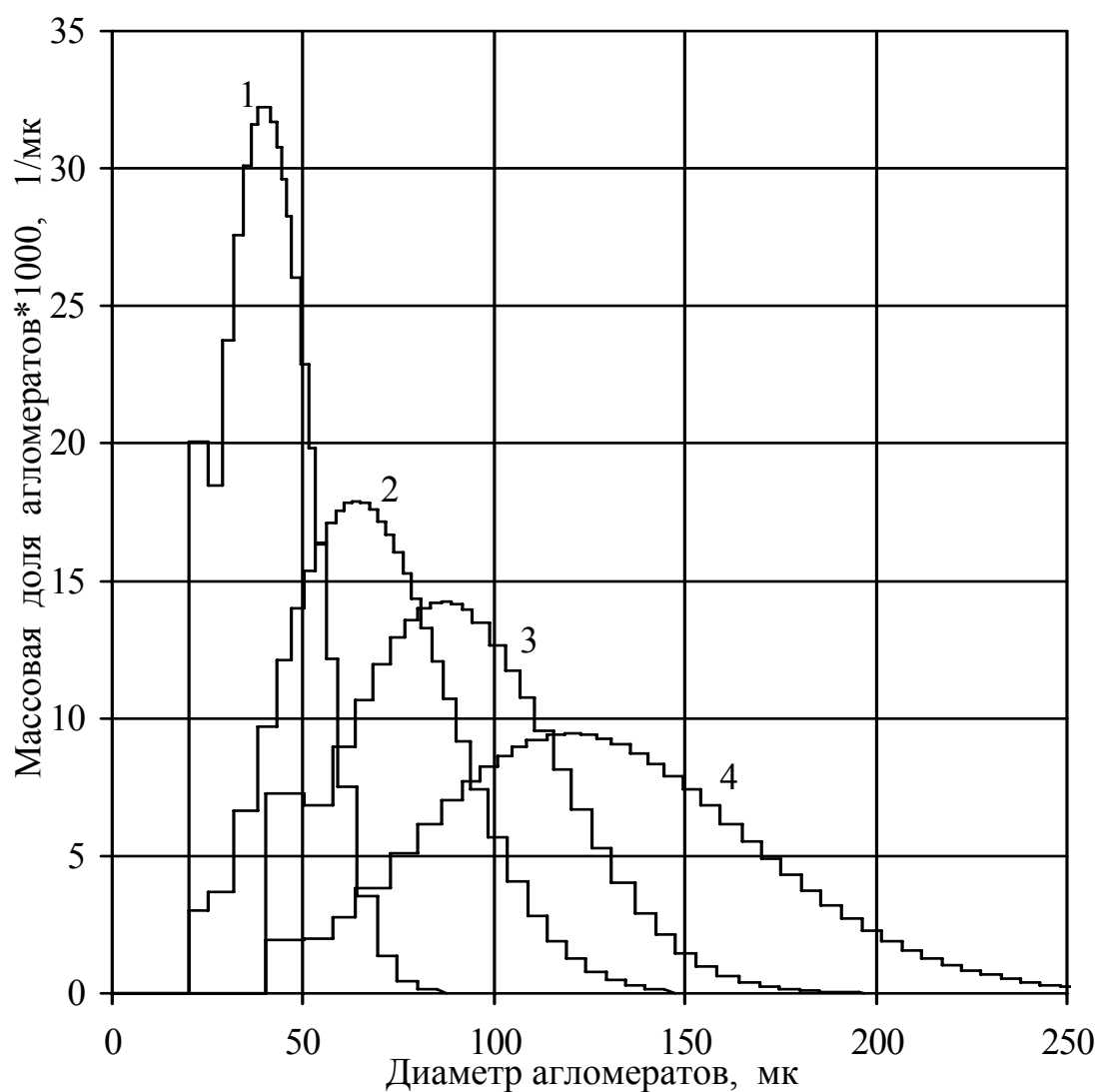


Рис.3.6. Массовая ФПР агломератов (аналитическое решение).

1,2 - непрерывный спектр частиц ПХА;

(1 - $D_{43}^{AP} = 105$ мк; 2 - $D_{43}^{AP} = 280$ мк; $D_0 = 20$ мк);

3,4 - узкая фракция ПХА (3 - $D_{43}^{AP} = 200$ мк; 4 - $D_{43}^{AP} = 400$ мк; $D_0 = 40$ мк).

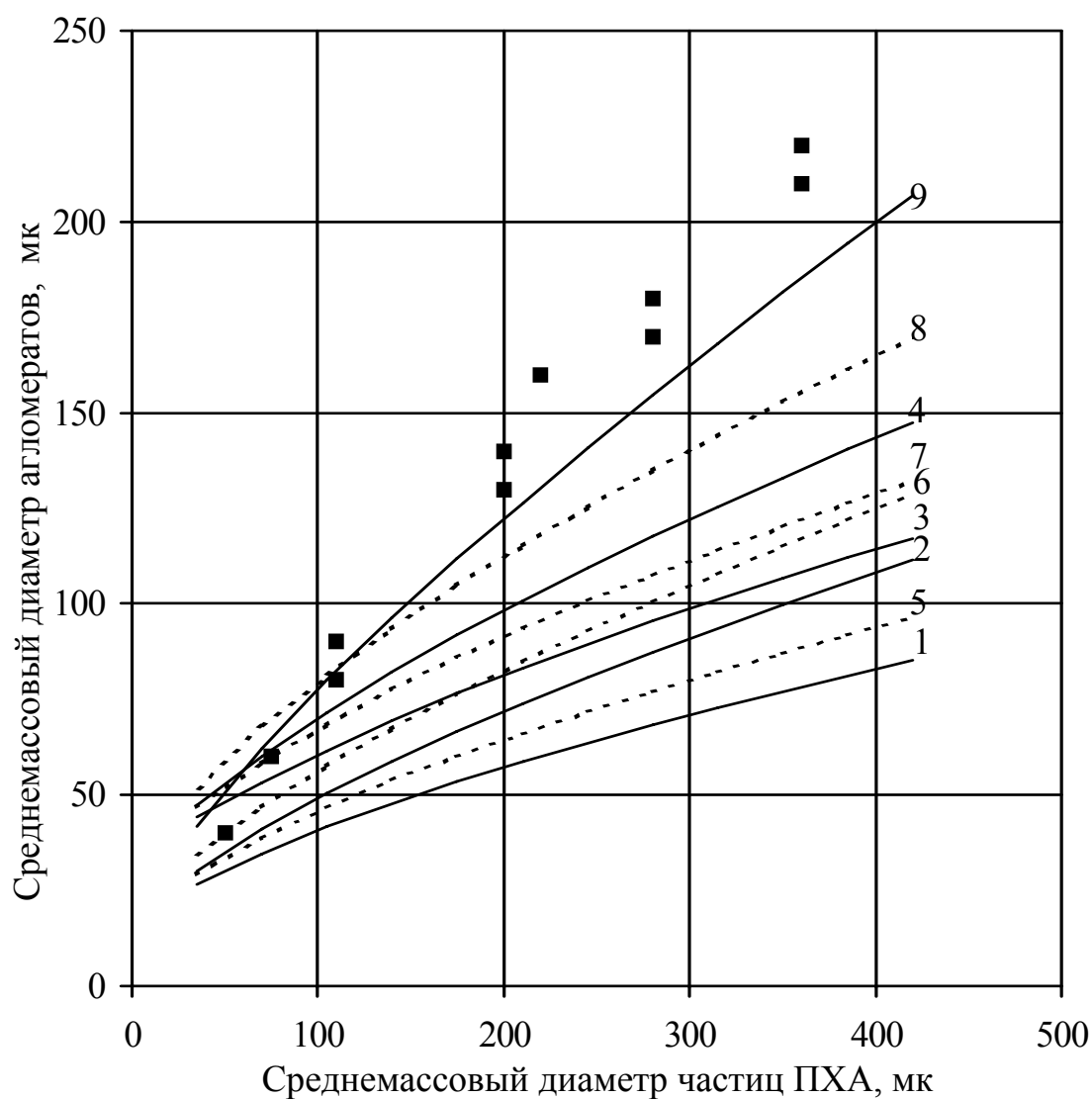


Рис.3.7. Зависимость среднемассового диаметра аггломератов от среднемассового диаметра частиц ПХА (аналитическое решение). Сплошные линии для непрерывного спектра частиц ПХА; штриховые - для узкой фракции ПХА.

Линии 1,2,5,6,9 - $D_0 = 20$ мк; линии 3,4,7,8 - $D_0 = 4$ мк;

линии 1,3,5,7 - $\nu_{AP} = 1$; линии 2,4,6,8 - $\nu_{AP} = 0.5$; линия 9 - $\nu_{AP} = 0.1$;

значки - экспериментальные данные [41].

муле (3.42) для разных диаметров монодисперсных субагломератов D_0 и разных коэффициентов аккомодации χ_{AP} . Расчеты показывают, что уменьшение коэффициента χ_{AP} ведет к укрупнению агломератов. Это связано с тем, что уменьшение χ_{AP} снижает вероятность отрыва агломератов от поверхности горения и ведет к увеличению среднего времени пребывания агломерата на поверхности горения ГКС, что способствует его росту за счет захвата субагломератов.

Значками на рис.3.7 отмечены экспериментальные данные работы [41], соответствующие $\mu_{AP} \approx 0.4$.

Видно, что для больших значений D_{43}^{AP} экспериментальные данные лежат выше расчетных. Для сравнения с этими данными были проведены расчеты при $\mu_{AP} = 0.4$. Результаты расчетов показали, что изменение массовой доли ПХА в ГКС от $\mu_{AP} = 0.7$ до $\mu_{AP} = 0.4$ в рамках рассмотренной модели практически не влияет на величину D_{43}^a при всех значениях D_{43}^{AP} . Этот эффект имеет следующее объяснение. С одной стороны уменьшение доли ПХА в ГКС ведет к уменьшению числа частиц ПХА в единице объема ГКС. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению числа столкновений частиц ПХА с агломератами и, следовательно, к более длительному пребыванию частиц на поверхности и их укрупнению. С другой стороны, увеличение доли ПХА в ГКС за счет увеличения доли связующего ведет к уменьшению числа субагломератов в единице объема связующего, и, как следствие, к более редким столкновениям субагломератов с агломератами. Это приводит к замедлению роста агломератов на поверхности. Таким образом, происходит взаимная компенсация двух эффектов, не приводящая к заметному изменению средних размеров агломератов.

В этом случае укрупнение агломератов может происходить за счет того, что не все столкновения с частицами ПХА приводят к отрыву агломератов. В

самом деле, для сплошного спектра частиц ПХА столкновительный механизм является очень сильным, так как должен приводить к отрыву агломерата даже при его столкновении с очень малыми частицами ПХА, вероятность столкновения с которыми конечна.

Чтобы устранить этот парадокс, необходимо считать, что вероятность отрыва χ_{AP} при столкновении зависит от размера частицы ПХА.

Такого же эффекта можно добиться, если считать, что $\chi_{AP} = const$, но имеет значение много меньше единицы.

На рис.3.7 приведена расчетная зависимость для $\chi_{AP}=0.1$, близкая к экспериментальным данным работы [41]. Таким образом, оставаясь в рамках рассматриваемой модели, следует считать, что только каждое десятое столкновение агломерата с частицами ПХА ведет к отрыву агломерата от поверхности горения.

На рис.3.8 показана зависимость диаметра D_{43}^a от диаметра субагломератов D_0 для разных спектров частиц ПХА. Рост среднемассового диаметра агломератов с увеличением D_0 сопровождается снижением степени агломерации $\xi = D_{43}^a / D_0$, которая характеризует среднее число субагломератов, слившихся в единый агломерат.

Скорость горения ГКС входит в качестве множителя в функции $\lambda(m)$ и $\Lambda(M)$ и для стационарного процесса сокращается, поэтому зависимость решений уравнения (3.24) от скорости горения может быть связана только с зависимостью $\chi(M, m)$, χ_{AP} и $N_s(m)$ от скорости горения.

В противном случае это противоречит известным экспериментальным данным, согласно которым с увеличением скорости горения ГКС среднемассовый размер агломератов уменьшается.

Зависимость $\chi(M, m)$ от скорости горения может быть связана только с

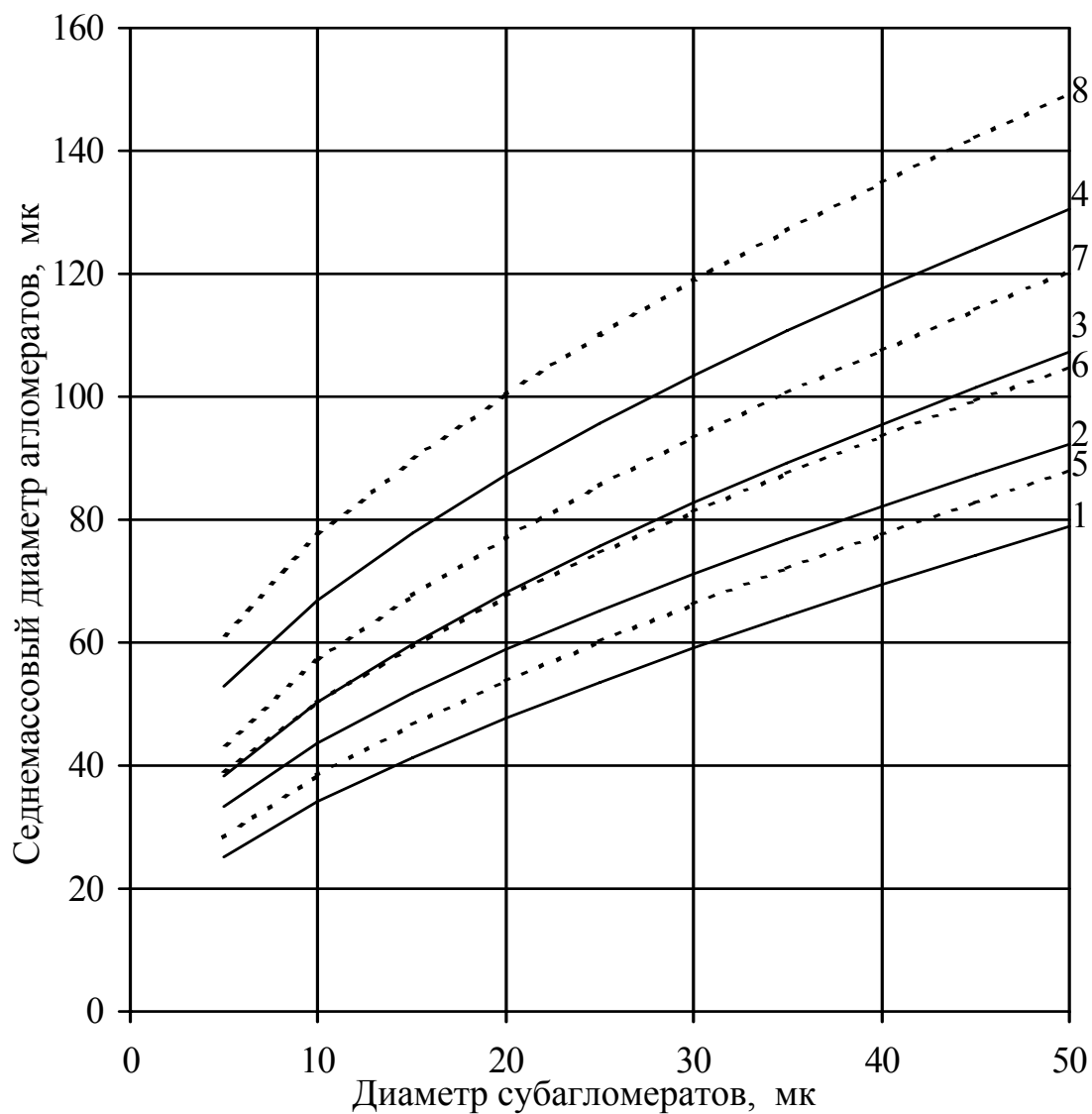


Рис.3.8. Зависимость среднемассового диаметра агломератов от диаметра субагломератов (аналитическое решение).

Сплошные линии - непрерывный спектр ПХА; штриховые - узкая фракция ПХА.

Линии 1,2,5,6 - $D_{43}^{AP} = 140$ мк; линии 3,4,7,8 - $D_{43}^{AP} = 280$ мк;

линии 1,3,5,7 - $\nu_{AP} = 1$; линии 2,4,6,8 - $\nu_{AP} = 0.5$.

различными вероятностями захвата твердых и расплавленных субагломератов агломератами.

Зависимость χ_{AP} от скорости горения связана с условием отрыва (3.28) и будет рассмотрена далее.

Зависимость $N_S(m)$ от скорости горения связана с особенностями формирования субагломератов: исходные частицы металла объединяются в субагломераты только в расплавленном состоянии.

С увеличением скорости горения уменьшается ширина прогретого слоя связующего и, следовательно, время нахождения в нем частиц металла.

Учитывая инерционность процесса нагрева частиц и спектр распределения исходных частиц металла, начиная с некоторого размера (3.1), частицы металла будут выходить на поверхность горения КС нерасплавленными и, следовательно, не объединенными в субагломераты. Чем выше скорость горения КС, тем больше доля таких частиц [148].

Однако для монодисперсных субагломератов либо все субагломераты выходят на поверхность горения расплавленными, либо нет, поэтому для рассматриваемого случая коэффициент захвата $\chi(M, m)$ не зависит от скорости горения. С этим связана особенность образования агломератов в ГКС с монодисперсными субагломератами, по сравнению с полидисперсными. Таким образом, можно утверждать, что для монодисперсных субагломератов в рамках чисто столкновительного механизма отрыва ФПР агломератов и, следовательно, их среднемассовые размеры, не зависят от скорости горения.

В заключение отметим, что полученное решение для монодисперсных субагломератов может быть использовано для полидисперсных субагломератов, но с достаточно узким спектром. В этом случае для мелких агломератов ФПР будет представлять собой набор изолированных δ -образных пиков большой амплитуды и малой ширины, однако с увеличением диаметра происходит “размывание” пиков: их ширина увеличивается, а амплитуда уменьшается. В

результате отдельные пики будут сливаться, образуя все более гладкую зависимость. Можно ожидать, что полученная в настоящей работе массовая ФПР агломератов для монодисперсных субагломератов (рис.3.6) при больших диаметрах частиц будет близка к ФПР агломератов для полидисперсного, но достаточно узкого спектра субагломератов.

3.4. Моделирования агломерации методом Монте-Карло

Полученное выше уравнение (3.24) динамической модели агломерации является интегральным и нелинейным, и его точные решения найдены только для некоторых частных случаев, например, для монодисперсных частиц алюминия как объединяющихся в субагломераты до выхода на поверхность горения, так и не объединяющихся.

Получить точные решения уравнения (3.24) для более сложных спектров исходных частиц алюминия представляется проблематичным.

В силу этого основными методами исследования таких уравнений остаются либо приближенные аналитические, либо численные.

В работах [188,190,193,195] разработан метод решения уравнения агломерации, основанный на статистических испытаниях (метод Монте-Карло (МК)) [23] и исследовано влияние некоторых процессов на агломерацию.

В отличие от прямого метода решения уравнения агломерации метод МК имеет ряд преимуществ. Одно из них заключается в том, что при статистических испытаниях оперируют не абстрактными математическими понятиями, такими как функции плотности распределения (ФПР), а “реальными” частицами, заставляя их эволюционировать в соответствии с моделью, которая может усложняться по мере развития представлений о процессах. При этом ФПР агломератов вычисляется точно так же, как и при экспериментальном определении: подсчетом количества частиц или их массы в определенных диапазонах

диаметров. Другим преимуществом метода МК является возможность получения не гладких ФПР, как в прямом методе решения уравнения агломерации, а “реальных”, содержащих флуктуации, вызванные случайным характером процесса агломерации и конечными размерами системы.

3.4.1. Описание метода

Рассмотрим процесс агломерации при столкновительном механизме отрыва агломератов от поверхности.

В соответствии с описанной выше моделью будем считать, что к поверхности горения движутся частицы ПХА и субагломераты, возникшие в приповерхностном слое ГКС за счет слияния исходных частиц алюминия (в качестве системы отсчета выбрана система покоя поверхности горения). На поверхности горения в каждый момент времени имеется некоторый набор частиц, определяемый предисторией процесса. Скорость движения частиц ПХА и субагломератов равна линейной скорости горения ГКС, т.е. считается, что частицы ПХА и субагломераты “вморожены” в каркасный слой ГКС и не имеют возможности взаимного перемещения.

При выходе субагломерата на поверхность горения, он с вероятностью P_1^S столкнется с находящимися на ней агломератами, а столкнувшийся субагломерат с вероятностью χ сольется с агломератом. Если субагломерат не слился (и тем более не столкнулся) ни с одним агломератом, он остается на поверхности и рассматривается в дальнейшем как агломерат.

Аналогично рассматривается взаимодействие агломератов на поверхности и частиц ПХА. Вероятность столкновения частицы ПХА с агломератом будем обозначать P_1^{AP} , а вероятность отрыва агломерата при столкновении с частицей ПХА - χ_{AP} .

При реализации метода МК приходится иметь дело с конечным количеством частиц и, следовательно, рассматривать некоторый конечный элемент поверхности горения ГКС.

Рассмотрим элемент поверхности горения ГКС, площадью S .

При реализации метода МК можно отвлечься от реальной конфигурации системы и рассмотреть следующую схему расчета. Имеются четыре урны, содержащие частицы различного сорта: урна субагломератов, урна частиц ПХА, урна частиц (агломератов) на поверхности и урна оторвавшихся агломератов.

Первые две урны содержат бесконечно большое число соответствующих частиц, ФПР которых считаются известными. Будем обозначать эти ФПР как $P_S(D)$ для субагломератов и $P_{AP}(D)$ для частиц ПХА. Функции $P(D)dD$ определяют относительное число частиц соответствующего сорта, имеющих диаметр в диапазоне $[D, D+dD]$. Эти функции будем называть числовыми ФПР.

Кроме ФПР будем использовать функции распределения $F_S(D)$ и $F_{AP}(D)$ ($F(D) = \int_0^D P(D)dD$), равные относительному числу частиц, имеющих диаметр меньше D .

Аналогично можно ввести массовые ФПР $m_S(D)$ и $m_{AP}(D)$, такие, что $m(D)dD$ определяет относительную массу соответствующих частиц в диапазоне диаметров $[D, D+dD]$.

Рассмотрим алгоритм расчета. В качестве элементарного шага процесса будем рассматривать перемещение поверхности горения на величину Δh . При этом выгорит слой ГКС, объемом $\Delta V = S\Delta h$, в котором содержится ΔN_S частиц субагломератов (точнее центров частиц - для очень узкого слоя диаметры некоторых частиц могут превышать толщину элементарного слоя) и ΔN_{AP} частиц ПХА. Число частиц в слое в общем случае случайное; метод определения числа частиц в слое будет описан ниже. После определения количества со-

ответствующих частиц в текущем элементарном слое из урны частиц ПХА случайным образом извлекаются ΔN_{AP} частиц, а из урны субагломератов - ΔN_S частиц. Для случайного извлечения частиц из урны используется счетчик случайных чисел, имеющих равномерное распределение в диапазоне $[0,1]$. Обозначим случайное число, генерируемое счетчиком случайных чисел через R ($0 \leq R \leq 1$), тогда диаметр случайно выбранной частицы определяется как корень уравнения

$$F(D)=R \quad (3.45)$$

После многократного применения процедуры (3.45) будет получена случайная выборка частиц, по которой стандартными методами математической статистики находятся статистические характеристики выборки: выборочные числовые и массовые ФПР, статистические моменты, в том числе среднемассовые размеры частиц и т.д. При достаточно большом объеме выборки выборочная ФПР должна приближаться к теоретической.

В настоящей работе для субагломератов и ПХА числовые ФПР задавались в виде, аналогичном (3.43)

$$P_S = C_S D^3 \exp(-D/D_S^0) \quad P_{AP} = C_{AP} D^3 \exp(-D/D_{AP}^0) \quad (3.46)$$

где C_S, C_{AP} - нормировочные множители, D_S^0, D_{AP}^0 - параметры, имеющие размерность длины, изменением которых можно варьировать спектры частиц, причем, $C = \left[6(D^0)^4 \right]^{-1}$, а параметры D^0 связаны со среднемассовыми диаметрами соответствующих частиц соотношением $D_{43} = 7D^0$.

В рассматриваемом методе определяющим является понятие вероятности столкновения агломерата на поверхности горения с субагломератом или с частицей ПХА.

Процесс столкновения агломерата будем рассматривать следующим образом. Пусть на поверхности площадью S находится частица диаметра D . На эту

поверхность случайно бросается частица диаметра D_1 . Считается, что частицы столкнулись, если проекции их центров на поверхность находятся на расстоянии, меньшем $D + D_1$. Поэтому, вероятность столкновения рассматриваемых частиц определяется соотношением $P_1 = \pi(D + D_1)^2 / (4S)$.

Таким образом, для каждой случайно выбранной частицы ПХА, имеющей диаметр D_{AP} , теоретическая вероятность столкновения с агломератом на поверхности определялась по формуле

$$P_1^{AP} = \frac{\pi(D + D_{AP})^2}{4S} \quad (3.47)$$

Частицы ПХА равномерно распределены по объему ГКС. В отличие от них, частицы субагломератов распределены только по объему матрицы. Следовательно, их выход на поверхность горения можно рассматривать как бросание частиц на поверхность матрицы, площадью $S_M = S(1 - v_{AP})$.

Так как агломераты располагаются также на поверхности матрицы, вероятность столкновения субагломерата D_S с агломератом D будет определяться соотношением

$$P_1^S = \frac{\pi(D + D_S)^2}{4S(1 - v_{AP})} \quad (3.48)$$

Из соотношений (3.47), (3.48) следует, что при одинаковых размерах частиц вероятность столкновения агломерата с субагломератом будет значительно выше (для реальных ГКС в 2-3 раза) вероятности столкновения того же агломерата с частицей ПХА.

В соответствии с методом МК считается, что данная частица ПХА вызовет отрыв агломерата от поверхности горения, если

$$\chi_{AP} P_1^{AP} \geq R \quad (3.49)$$

а данный субагломерат будет поглощен агломератом, если

$$\chi P_1^S \geq R \quad (3.50)$$

где R генерируется счетчиком случайных чисел для каждой пары частиц.

При расчете процесса агломерации анализ частиц ПХА и субагломератов производится по-разному.

Если условие (3.49) выполняется, агломерат изымается из урны частиц на поверхности и заносится в урну оторвавшихся агломератов.

Условие (3.49) проверяется для каждой частицы ПХА, попавшей в слой Δh и всех частиц, находящихся в данный момент на поверхности горения. При этом считается, что частица ПХА может столкнуться одновременно с несколькими агломератами.

Аналогично, условие (3.50) проверяется для каждого субагломерата, попавшего в слой Δh , и для всех агломератов на поверхности. Однако, в отличие от частиц ПХА, субагломерат может быть поглощен агломератом. Поэтому необходимо выделить два случая взаимодействия субагломератов с агломератами:

- парное столкновение, когда субагломерат может столкнуться только с одним агломератом, после чего он им поглощается и масса агломерата увеличивается на массу субагломерата. В этом случае для каждого субагломерата производится перебор всех частиц на поверхности до тех пор, пока не будет выполнено условие (3.50); после чего переходим к следующему субагломерату.

- множественное столкновение, когда субагломерат может одновременно столкнуться с несколькими агломератами на поверхности, после чего субагломерат вместе со всеми агломератами, с которыми он столкнулся, объединяются в один агломерат с суммарной массой. В этом случае реализация метода МК предполагает перебор всех агломератов на поверхности для каждого субагломерата, независимо от того, было выполнено условие (3.50) до этого или нет.

Первый случай соответствует относительно малой концентрации агломе-

ратов на поверхности горения, когда одновременное столкновение субагломерата более, чем с одним агломератом маловероятно.

Если субагломерат не столкнулся ни с одним агломератом, он сам становится агломератом и помещается в урну частиц на поверхности.

Более подробно случаи парного и множественного столкновений субагломератов будут рассмотрены ниже.

Каждый расчет заканчивался после отрыва от поверхности горения определенного числа агломератов. Это число варьировалось от 6000 до 18000 частиц. Заметим, что экспериментально в работе [41] статистические характеристики агломератов определялись по выборке, содержащей порядка 2000 частиц.

После проведения расчета урна оторвавшихся агломератов рассматривается как аналог пробы агломератов, отбираемых экспериментально у поверхности горячей ГКС. Для нее проводятся те же виды анализа, что и для реальной пробы: определяются массовая ФПР, среднемассовый диаметр агломератов D_{43}^a и, при необходимости, другие статистические моменты выборки.

3.4.2. Определение параметров ΔN_S и ΔN_{AP}

Основными параметрами при расчете агломерации методом МК являются число субагломератов ΔN_S и число частиц ПХА ΔN_{AP} , центры которых попадают в элементарный расчетный слой Δh .

Введем средние теоретические массы соответствующих частиц M_S и M_{AP} , определяемые ФПР $P_S(D)$ и $P_{AP}(D)$. Тогда среднее число субагломератов в элементарном слое $\Delta N_S^0 = \gamma \mu_{Al} \Delta V / M_S$, а среднее число частиц ПХА $\Delta N_{AP}^0 = \gamma \mu_{AP} \Delta V / M_{AP}$, где μ_{AP} - массовая доля ПХА в ГКС.

Если объем элементарного слоя достаточно большой, так что число час-

тиц различного сорта в нем значительно превышает 1000, для определения чисел ΔN_S и ΔN_{AP} достаточно округлить их средние значения до ближайших целых значений. Однако, следует иметь в виду, что время счета одного варианта при прочих равных условиях пропорционально $(\Delta V)^2$. Например, для $\Delta h=1\text{мм}$ и $S=4\text{мм}^2$ в зависимости от спектра ПХА расчет одного варианта на персональном компьютере с процессором Pentium/166МГц занимает от нескольких десятков минут до нескольких часов. Указанные размеры элементарного объема выбраны эмпирически и их можно считать оптимальными: с одной стороны они обеспечивают высокую стабильность результатов, а с другой - разумное время расчета одного варианта. Вместе с тем для крупной фракции ПХА, имеющей, например $D_{43}^{AP}=210\text{мм}$ и среднее значение $\Delta N_{AP}^0=2.7$, реальное число частиц от слоя к слою испытывает значительные флуктуации: существует высокая вероятность того, что в некоторых слоях вообще не окажется ни одной частицы ПХА. В связи с этим было разработано несколько методов расчета числа частиц в элементарном слое, учитывающих случайный характер распределения частиц в ГКС.

Вероятность появления заданного числа частиц в некотором объеме описывается распределением Пуассона [70]: $P(k)=\frac{(\Delta N^0)^k}{k!}\exp(-\Delta N^0)$ есть вероятность того, что в элементарном слое будет ровно k частиц.

Тогда случайное число частиц в текущем слое определяется значением счетчика случайных чисел R : в слое будет ровно n частиц, если выполняется условие $\sum_{k=0}^{n-1} P(k) < R \leq \sum_{k=0}^n P(k)$. Этот алгоритм позволяет воспроизводить случайные флуктуации не только числа частиц в слое, но и содержания компонентов в ГКС.

В конце каждого расчета определялись реальные “выгоревшие” массы ме-

талла и ПХА и, соответственно, реальные массовые доли компонентов. Оказалось, что для относительно небольших объемов сгоревшей ГКС, которые реально могут быть рассчитаны методом МК, наблюдаются значительные флуктуации массовых долей компонентов, достигающие 10% и более. В таких случаях бывает трудно интерпретировать результат расчета, так как не всегда ясно, с чем он связан: с изменением дисперсности компонентов или с разбросом реального содержания компонента в исследованном “образце” ГКС.

В связи с этим возникла необходимость исключить неопределенность, связанную с разбросом концентрации компонентов в ГКС. Это было достигнуто тем, что при генерировании случайных размеров частиц производился контроль содержания компонентов.

Метод заключается в следующем. Для каждого момента времени определяется теоретическая сгоревшая масса каждого компонента, отсчитываемая от начала процесса. Далее с помощью случайных выборок (3.45) генерируются частицы компонента, массы которых добавляются в “реальную” выгоревшую массу компонента. Генерирование частиц в данном элементарном слое производится до тех пор, пока реальная выгоревшая масса, определенная суммированием масс всех частиц, остается меньше теоретической массы, которая должна выгореть к данному моменту времени. Расчеты, проведенные с контролем масс компонентов, показывают, что разбросы концентрации компонентов для всего сгоревшего образца не превышают 0.2%, при этом сохраняется случайный характер числа частиц в каждом слое.

3.4.3. Модели столкновений агломерат - субагломерат

Как было показано, существуют два предельных случая столкновения субагломератов с агломератами: парные и множественные столкновения. Опишем каждый из них в отдельности.

Рассмотрим моделирование процесса агломерации, используя модель парных столкновений агломерат - субагломерат. В этом случае перебор агломератов для каждого субагломерата заканчивается при первом же выполнении условия (3.50). Это означает, что после первого же столкновения с агломератом субагломерат исчезает, а его масса присоединяется к массе агломерата.

При реализации метода МК производится последовательный перебор всех частиц, участвующих в расчете. При расчете множество агломератов, находящихся в данный момент на поверхности горения, представляет собой либо массив, либо список, в котором последовательность расположения частиц остается неизменной. Это приводит к тому, что первыми проверяются на возможность столкновения с агломератами те частицы, которые расположены ближе к началу списка. Так как после столкновения субагломерат исчезает, возникает ситуация, когда агломераты, стоящие в начале списка, будут сталкиваться с субагломератами чаще, чем частица, находящиеся ближе к концу списка, до которых очередь может и не дойти.

В самом деле, вероятность столкновения с первой частицей в списке определяется формулой (3.48), а вероятность столкновения с частицей с номером N в списке равна $P_1 P_0$, где P_0 - вероятность того, что субагломерат не столкнется ни с одной из предыдущих $(N - 1)$ частиц. Считая, для простоты, все частицы на поверхности горения одинаковыми, а столкновения с каждой из них независимыми, получим $P_0 = (1 - P_1)^{N-1}$.

Например, для $D + D_s = 100 \text{ мкм}$; $N = 1000$; $S = 4 \text{ мм}^2$ вероятность столкновения субагломерата с последним агломератом в списке примерно в 20 раз меньше, чем вероятность столкновения с первым агломератом в списке.

С увеличением площади поверхности горения при постоянной концентрации частиц на поверхности N/S вероятность P_0 стремится к пределу $P_0 = \exp(-N P_1)$, причем, как следует из (3.48), произведение $N P_1$ остается ко-

нечным и не зависит S . Поэтому увеличение размеров образца не приводит к устранению этого противоречия.

Таким образом, может возникнуть ситуация, когда агломераты, расположенные ближе к началу списка интенсивно растут, в то время как агломераты, расположенные ближе к концу списка остаются неизменными. В результате, среди оторвавшихся агломератов окажется большое количество исходных частиц металла и среднемассовый размер агломератов будет занижен, а их ФПР будет искажена.

Для исключения такой ошибки при расчете методом МК применялась операция “перемешивания” частиц на поверхности. Для этого список агломератов считался кольцевым и для каждого субагломерата в этом списке случайно выбирался агломерат, начиная с которого, перебирались все остальные частицы списка. Таким образом, обеспечивалось “равноправие” всех агломератов на поверхности горения.

В разделе 3.3.3 получено точное решение уравнения агломерации для монодисперсных субагломератов. Это решение имеет важное значение, с практической точки зрения, так как для реальных ГКС часто используют узкие фракции металлического порошка. Вместе с тем, оно может также применяться для тестирования программ расчета агломерации методом МК.

Рассмотрим этот случай более подробно.

Будем считать, что при горении ГКС образуются субагломераты одинакового размера. Это возможно в случае, если исходный металлический порошок был монодисперсным, а объединением исходных частиц в субагломераты в пределах каркасного слоя горячей ГКС можно пренебречь.

Таким образом, все субагломераты имеют одинаковый диаметр D_0 и, соответственно, массу m_0 . В результате слияния частиц образуются субагломераты, массы которых могут принимать только дискретные значения nm_0 , где $n=1,2,\dots$

Для дискретной системы агломератов определялась массовая доля частиц, имеющих массу nm_0 (приходящихся на моду n дискретного спектра). Эта функция заменяет массовую ФПР агломератов для непрерывного спектра.

В расчетах использовались следующие характеристики КС:

$\mu_{AI} = 0.2$; $\mu_{AP} = 0.7$; $\gamma = 1850 \text{ кг/м}^3$; $\chi = 1$; $\chi_{AP} = 1$. Спектр частиц ПХА задавался соотношением (3.46).

На рис.3.9, 3.10 приведены результаты расчетов массовой доли частиц, приходящейся на агломераты с массой nm_0 . Заметим, что в действительности вычисленные функции определены только при целых значениях относительной массы агломератов n , а построенные графики представляют собой огибающие этих функций.

Видно, что решение, полученное методом МК с перемешиванием частиц на поверхности горения (линия 1) находится в хорошем соответствии с точным аналитическим решением, полученным в разделе 3.3 (линия 2). С увеличением относительной массы и, следовательно, размеров агломератов, погрешность метода МК несколько увеличивается и носит колебательный характер. Это связано с увеличением амплитуды флуктуаций при уменьшении числа частиц, приходящихся на данную моду n спектра агломератов.

Для сравнения на рис.3.9 приведены результаты расчета агломерации методом МК без перемешивания частиц на поверхности (линия 3). Видно, что отсутствие равных условий для всех частиц на поверхности приводит к заметной ошибке при вычислении спектра агломератов и, как следствие, его статистических моментов.

Расчеты показывают, что метод МК надежно воспроизводит модель агломерации, разработанную в разделе 3.3. Проведенное тестирование позволяет использовать алгоритм для более сложных моделей взаимодействия агломерат - субагломерат и агломерат - частица ПХА.

Как уже отмечалось, парные столкновения агломерат - субагломерат мо-

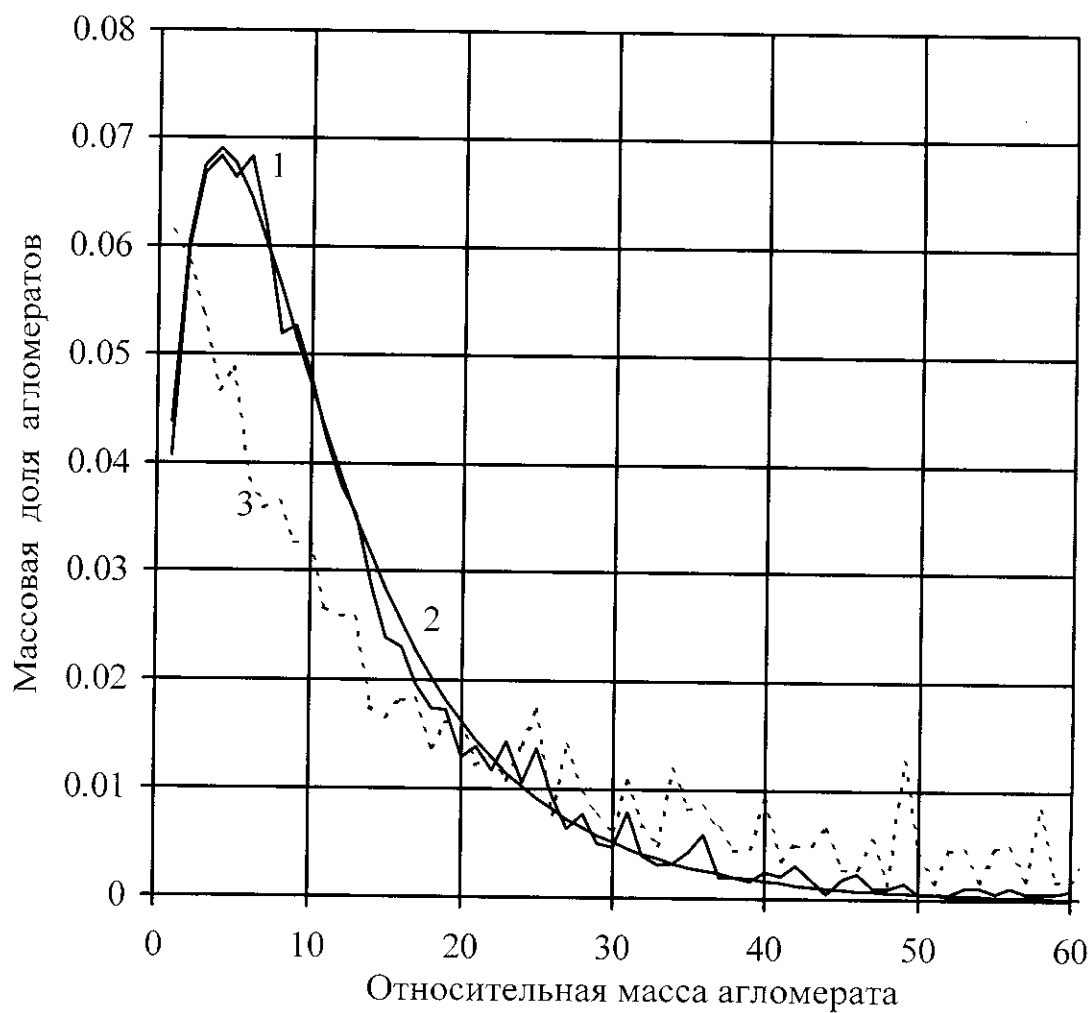


Рис.3.9. Спектр агломератов для монодисперсных субагломератов
 ($D_0 = 20 \text{ мкм}$; $D_{43}^{\text{AP}} = 105 \text{ мкм}$). Парные столкновения субагломерат-агломерат:
 1 - решение методом МК с перемешиванием; 2 - точное аналитическое решение;
 3 - решение методом МК без перемешивания.

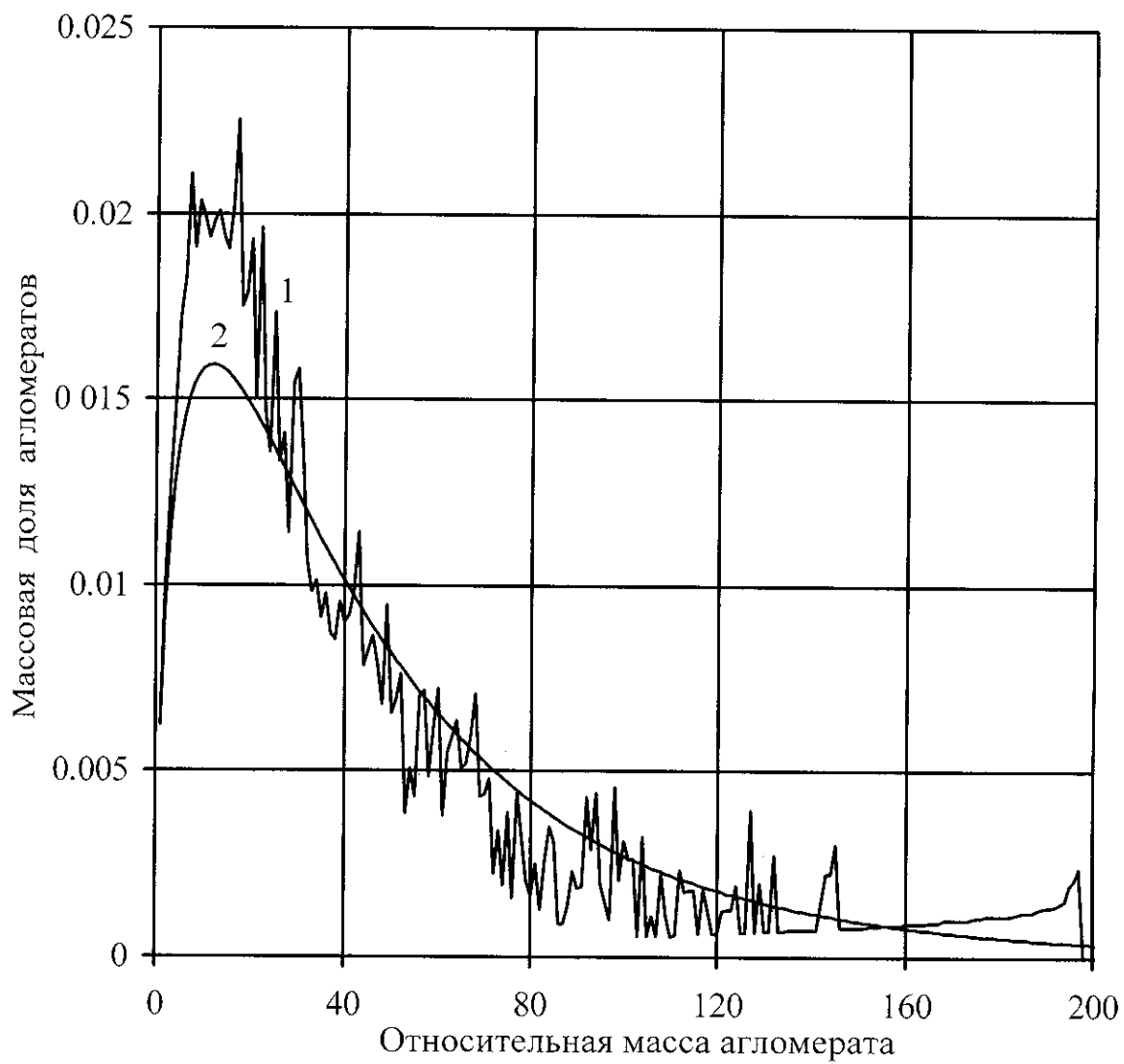


Рис.3.10. Спектр агломератов для монодисперсных субагломератов

($D_0 = 20\text{мкм}$; $D_{43}^{\text{AP}} = 280\text{мкм}$). Парные столкновения субагломерат - агломерат:

1 - решение методом МК с перемешиванием; 2 - точное аналитическое решение.

гут существовать только для относительно низких концентраций частиц на поверхности. Анализ фотографий поверхности горящих ГКС [12] показывает, что концентрация агломератов на поверхности горения достаточно велика и существует большая вероятность столкновения субагломерата одновременно с несколькими агломератами. В этом случае субагломерат как бы связывает несколько агломератов, которые затем под действием сил поверхностного натяжения объединяются в единую, более крупную частицу.

При множественном столкновении процесс агломерации существенно усложняется и построить соответствующую ему теоретическую модель, и тем более найти ее аналитические решения, даже в простейших случаях не представляется возможным.

Единственным инструментом в этих случаях остается метод МК, реализация которого практически не зависит от сложности модели агломерации.

Множественность столкновений субагломерата с агломератами учитывается следующим образом.

Для каждого субагломерата перебираются все агломераты, находящиеся на поверхности, и проверяется условие (3.50). Если это условие выполняется, агломерат удаляется с поверхности, а его масса складывается с массой остальных агломератов, с которыми столкнулся данный субагломерат. В отличие от модели парных столкновений, в данной модели после столкновения субагломерата с агломератом процесс не прекращается. После того, как все агломераты на поверхности горения будут проанализированы, масса субагломерата добавляется к массе всех агломератов, с которыми он столкнулся и на поверхность горения (в урну частиц на поверхности) добавляется агломерат с суммарной массой всех столкнувшихся частиц. После этого переходим к следующему субагломерату и процесс повторяется.

Легко видеть, что в данном случае все частицы на поверхности горения находятся в равных условиях и нет необходимости в их перемешивании.

Результаты расчетов по модели множественных столкновений субагломератов с агломератами для монодисперсных субагломератов приведены на рис.3.11. Исходные данные для рис.3.9 и рис.3.11 совпадают.

Из сравнения с рис.3.9 видно, что учет множественных столкновений приводит к заметному искажению спектра агломератов, как в области мелких частиц, так и в области крупных, при этом, среднемассовый диаметр агломератов увеличивается почти вдвое.

Как показывает анализ числовой функции распределения агломератов (линия 2, рис.3.11), начиная, примерно с $n=150\text{мкм}$, существует большое число нулевых мод n , не содержащих ни одной частицы, а подавляющее большинство ненулевых мод содержит всего одну частицу. Именно поэтому в этой области наблюдается линейный рост массовой доли агломератов (линия 1) с одновременным увеличением среднего расстояния между ненулевыми модами.

Таким образом, учет множественности столкновений субагломерата с агломератами приводит к появлению незначительного количества очень крупных агломератов, масса которых может составлять заметную долю от массы всех агломератов. Это согласуется с результатами наблюдений за горением реальных ГКС [11,12,41].

3.4.4. Результаты моделирования

Рассмотрим некоторые результаты исследования процесса агломерации методом МК для полидисперсных субагломератов.

Все приведенные ниже результаты получены с использованием модели множественных столкновений.

Расчет проводился для непрерывных спектров субагломератов и ПХА, числовые ФПР которых задавались соотношениями (3.46). Для всех приведенных ниже результатов принималось $D_S^0=4\text{мкм}$; это соответствует теоретическому

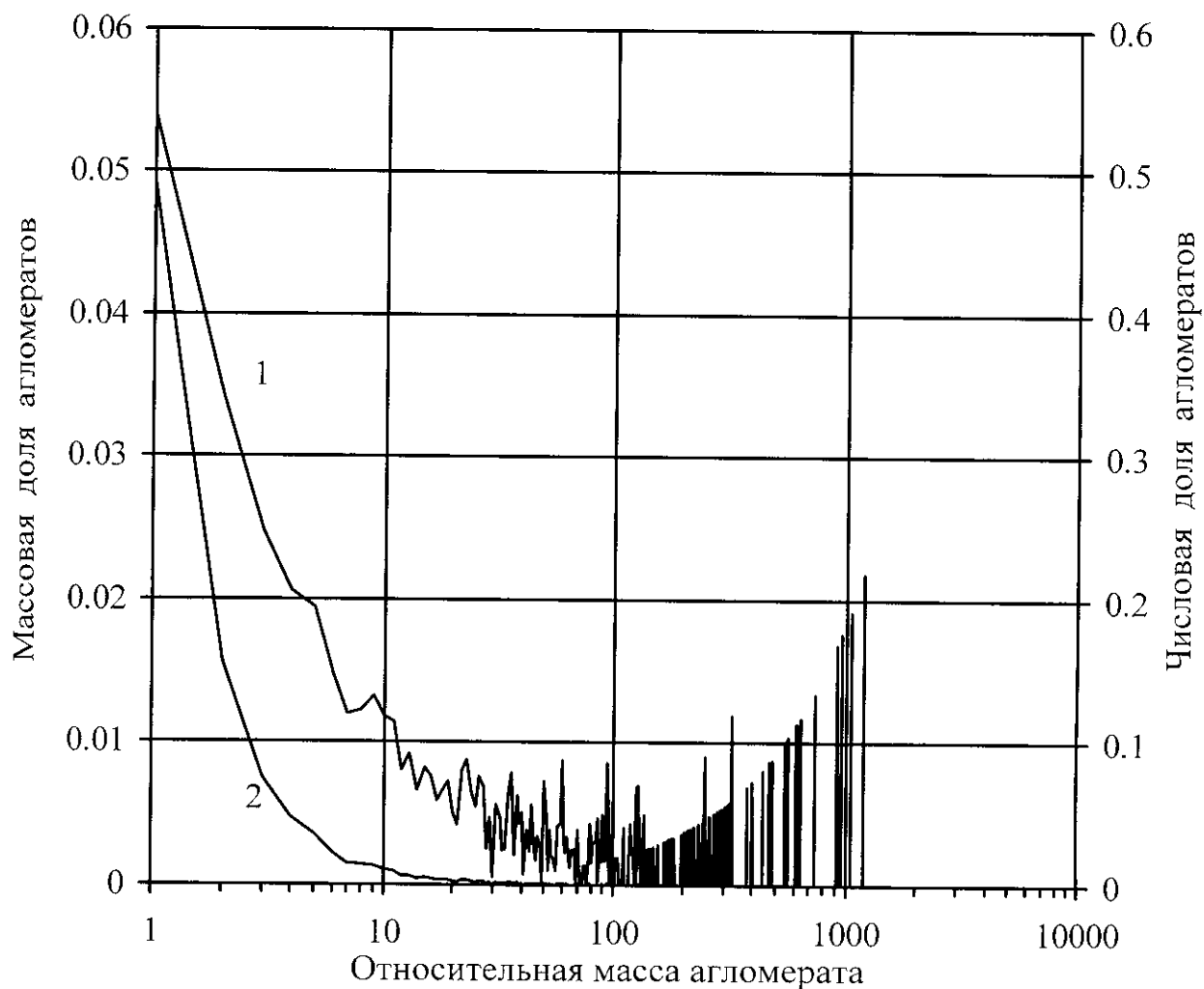


Рис.3.11. Спектр агломератов для монодисперсных субагломератов, полученный методом МК с учетом множественных столкновений

субагломерат - агломерат ($D_0 = 20\text{мкм}$; $D_{43}^{\text{AP}} = 105\text{мкм}$);

1 - массовая доля агломератов; 2 - числовая доля агломератов.

значению среднемассового диаметра субагломератов $D_{43}^S = 28 \text{ мкм}$.

В процессе расчета определялась реальная ФПР субагломератов и ПХА и их среднемассовые диаметры D_{43}^S и D_{43}^{AP} . Как показывают расчеты, для одного и того же теоретического распределения среднемассовые диаметры могут разбрасываться, хотя выборочные ФПР оказываются близки. Эти разбросы тем больше, чем больше средний размер соответствующих частиц и меньше их количество, участвующее в расчете. Разбросы связаны с тем, что случайное появление даже нескольких крупных частиц, слабо влияющих на числовую ФПР, может существенно сместить значение среднемассового диаметра в сторону больших значений. Для уменьшения этих разбросов рекомендуется обрезать ФПР частиц ПХА и субагломератов, исключая появление очень крупных частиц. Вместе с тем, как показывают расчеты, случайное изменение среднемассового диаметра частиц субагломератов и ПХА приводит к примерно пропорциональному изменению среднемассового диаметра агломератов, что не вызывает выпадения расчетных точек из общей зависимости в пределах разбросов, характерных для экспериментальных результатов[41,198].

На рис.3.12 приведены числовые ФПР субагломератов для $D_S^0 = 4 \text{ мкм}$ (метод МК - линия 1 и теоретическая - линия 2), а также, соответствующие им, массовые ФПР (метод МК - линия 3; теоретическая - линия 4). Приведенный график показывает хорошее соответствие между выборочными и теоретическими ФПР: случайное генерирование частиц надежно воспроизводит заданное распределение. Аналогичное сравнение проводилось для каждого спектра субагломератов и частиц ПХА, для которых проводился расчет процесса агломерации.

Выбранные значения среднемассового диаметра субагломератов близки к размерам частиц исходного металлического порошка для реальных ГКС. Тем самым полученные результаты могут быть распространены на системы, в ко-

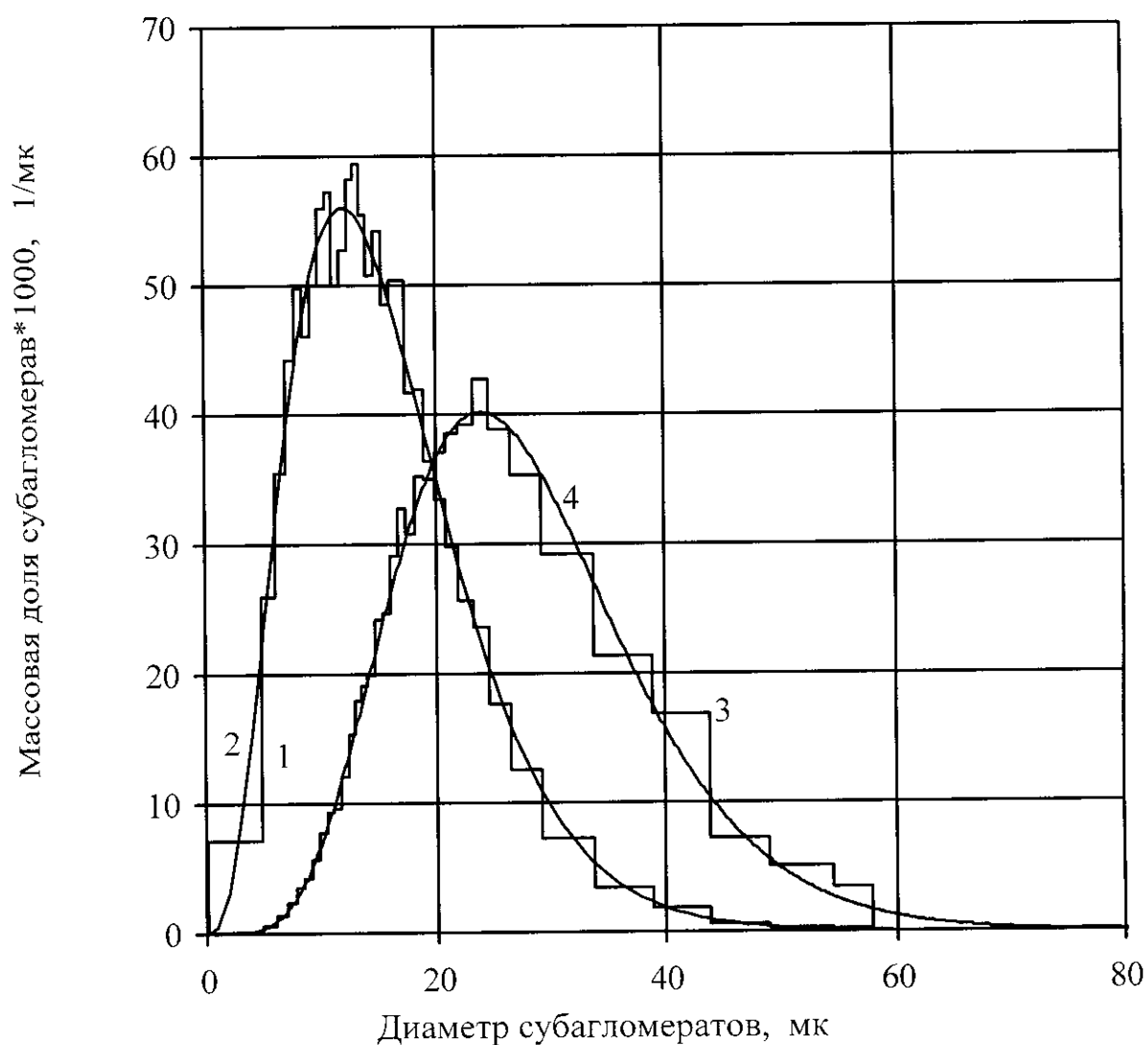


Рис.3.12. Сравнение теоретической ФПР субагломератов по размерам и ФПР, полученной методом Монте-Карло ($D_S^0 = 4 \text{ мк м}$).

Числовая ФПР: 1 – МК-метод; 2 – теоретическая;

Массовая ФПР: 3 – МК-метод; 4 – теоретическая.

торых укрупнение частиц, за счет образования субагломератов незначительно.

В расчетах параметр D_{AP}^0 изменялся в широких пределах, что соответствовало изменению среднемассового диаметра частиц ПХА от 30мкм до 450мкм.

Считалось, что для отрыва агломерата от поверхности достаточно только его столкновения с частицей ПХА ($\chi_{AP}=1$), а слияние агломерата с субагломератом на поверхности происходит при любом их столкновении ($\chi=1$).

В результате проведенной серии расчетов было обнаружено, что, практически, для всех случаев наблюдается двух- или даже многомодальное распределение агломератов (рис.3.13, 3.14), причем, двухмодальное распределение наблюдается для относительно небольших D_{43}^{AP} и с увеличением среднемассового диаметра ПХА происходит “растягивание” массовой ФПР агломератов с появлением новых мод. При малых $D_{43}^{AP} < 40$ мкм расстояние между модами уменьшается и распределение агломератов становится одномодальным.

Появление двухмодальности ФПР агломератов объясняется наличием двух процессов формирующих агломераты: с одной стороны это укрупнение агломератов на поверхности за счет слияния с субагломератами, что формирует вторую (крупнодисперсную) моду ФПР, а с другой стороны большая доля субагломератов вылетает с поверхности, практически не укрупнясь. Это видно из сравнения массовых ФПР агломератов и субагломератов: доля частиц исходного размера уменьшается за счет перехода их в область больших размеров, но характер зависимости сохраняется.

В отличие от двухмодальности, связанной с наличием двух конкурирующих механизмов, возникновение третьей и более высоких мод, видимо, связано с флуктуациями. Рассмотрим некоторую часть спектра агломератов, заключенную в узком интервале диаметров $[D, D+\Delta D]$. Число частиц, попавших в этот интервал, будет разбрасываться вокруг среднего значения $N_m(D, \Delta D)$,

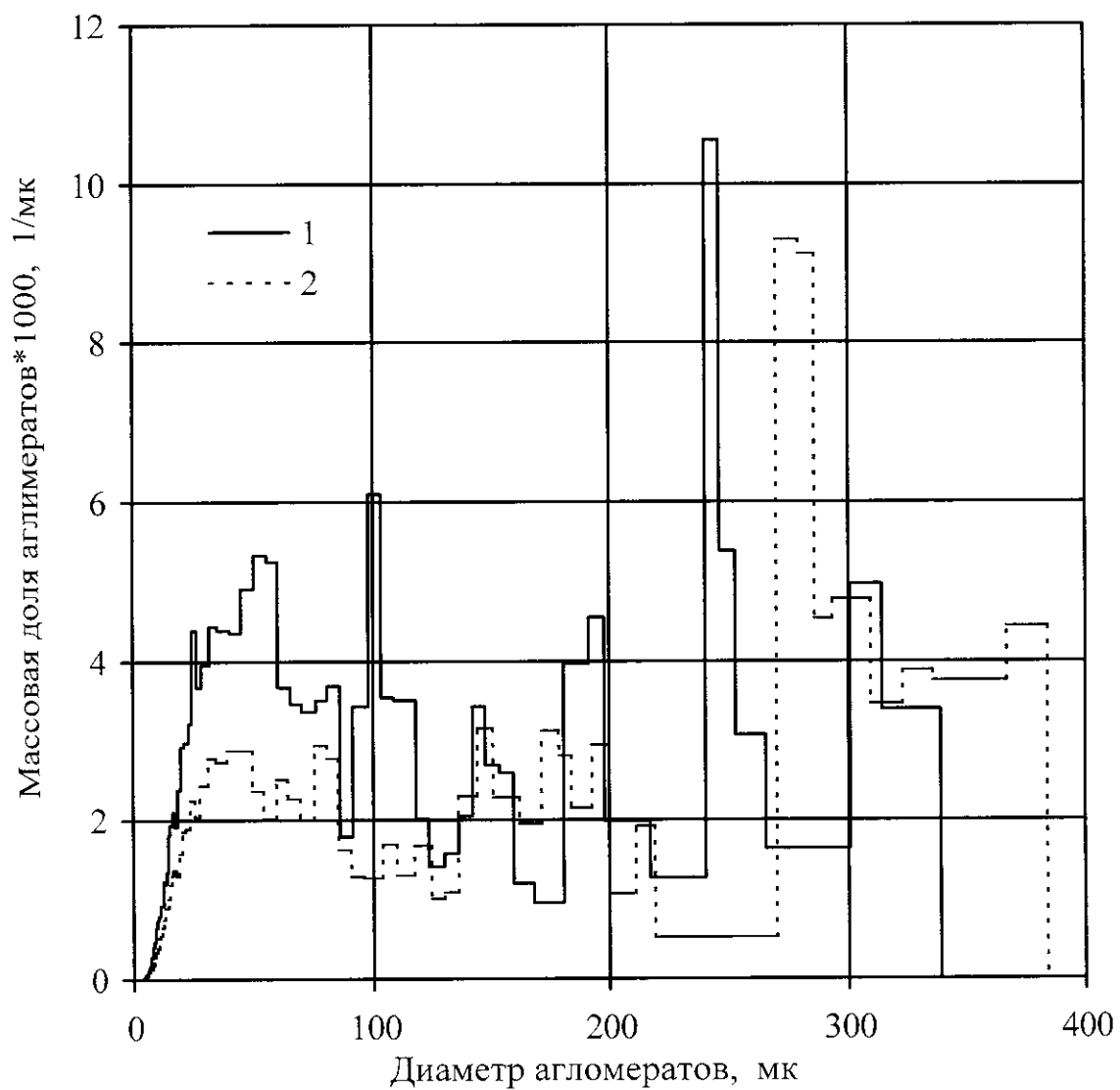


Рис.3 13. Массовые ФПР агломератов для непрерывного спектра ПХА.

1 - $D_{43}^{AP}=140$ мкм; 2 - $D_{43}^{AP}=210$ мкм.

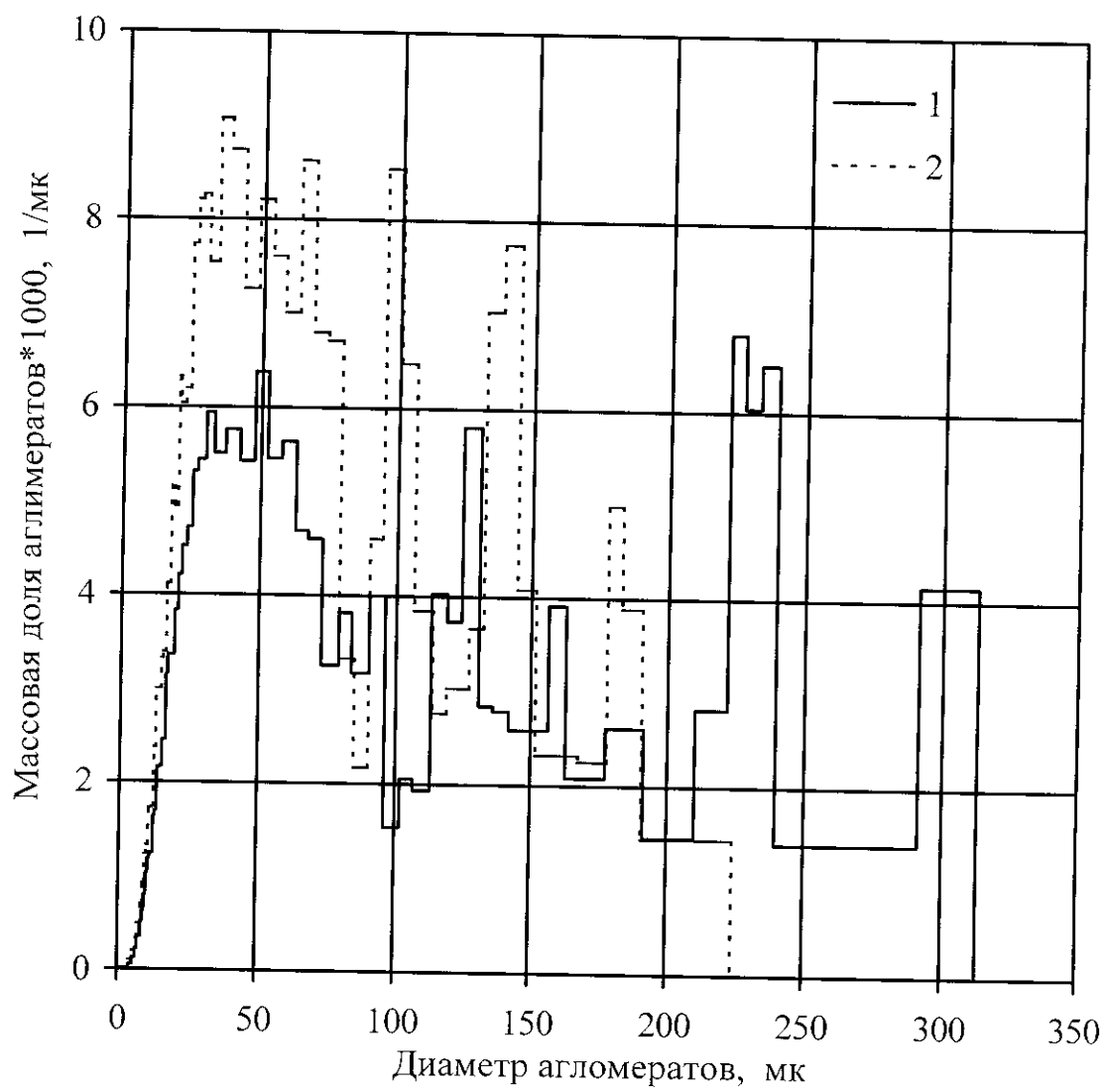


Рис.3.14. Массовые ФПР агломератов для узкой фракции ПХА.

1 - $D_{43}^{AP} = 200$ мкм; 2 - $D_{43}^{AP} = 150$ мкм.

причем амплитуда флуктуаций будет обратно пропорциональна $N_m^{1/2}$. Основное число частиц сосредоточено в первых, достаточно стабильных, модах спектра, а в остальных его частях доля агломератов невелика, поэтому здесь наблюдаются значительные флуктуации. Появление в крупнодисперсной части спектра даже нескольких частиц за счет флуктуаций может существенно исказить локальный вид массовой ФПР, что на практике воспринимается как многомодальность.

Несмотря на флуктуационный характер многомодальности, появление высших мод достаточно регулярно.

По результатам серии расчетов определялась зависимость среднемассового диаметра агломератов от среднемассового диаметра ПХА.

На рис.3.15 (точки 1) приведена зависимость $D_{43}^a = f(D_{43}^{AP})$ для спектра (3.46). Видно, что эта зависимость близка к линейной. Разбросы, полученные методом МК, составляют около 10%, что хорошо согласуется с разбросами, полученными экспериментально на реальных образцах ГКС [41].

Рассмотрим влияние спектра частиц ПХА на процесс агломерации. Приведенные выше результаты относятся к непрерывному спектру ПХА (3.46), когда теоретически в ГКС имеются частицы с любыми размерами. В реальных ГКС очень часто используют одну или несколько узких фракций ПХА.

Для моделирования узкой фракции ПХА его числовая ФПР задавалась однородной с 5% рассеянием (3.44).

Расчеты показывают, что для узкой фракции ПХА агломераты также имеют многомодальное распределение. При одном и том же среднемассовом диаметре D_{43}^{AP} равномерное распределение (3.44) создает более широкий спектр агломератов и распределение их имеет больше мод, чем сплошной спектр ПХА (3.46).

На рис.3.15 (точки 2) показана зависимость D_{43}^a от D_{43}^{AP} для узкой фрак-

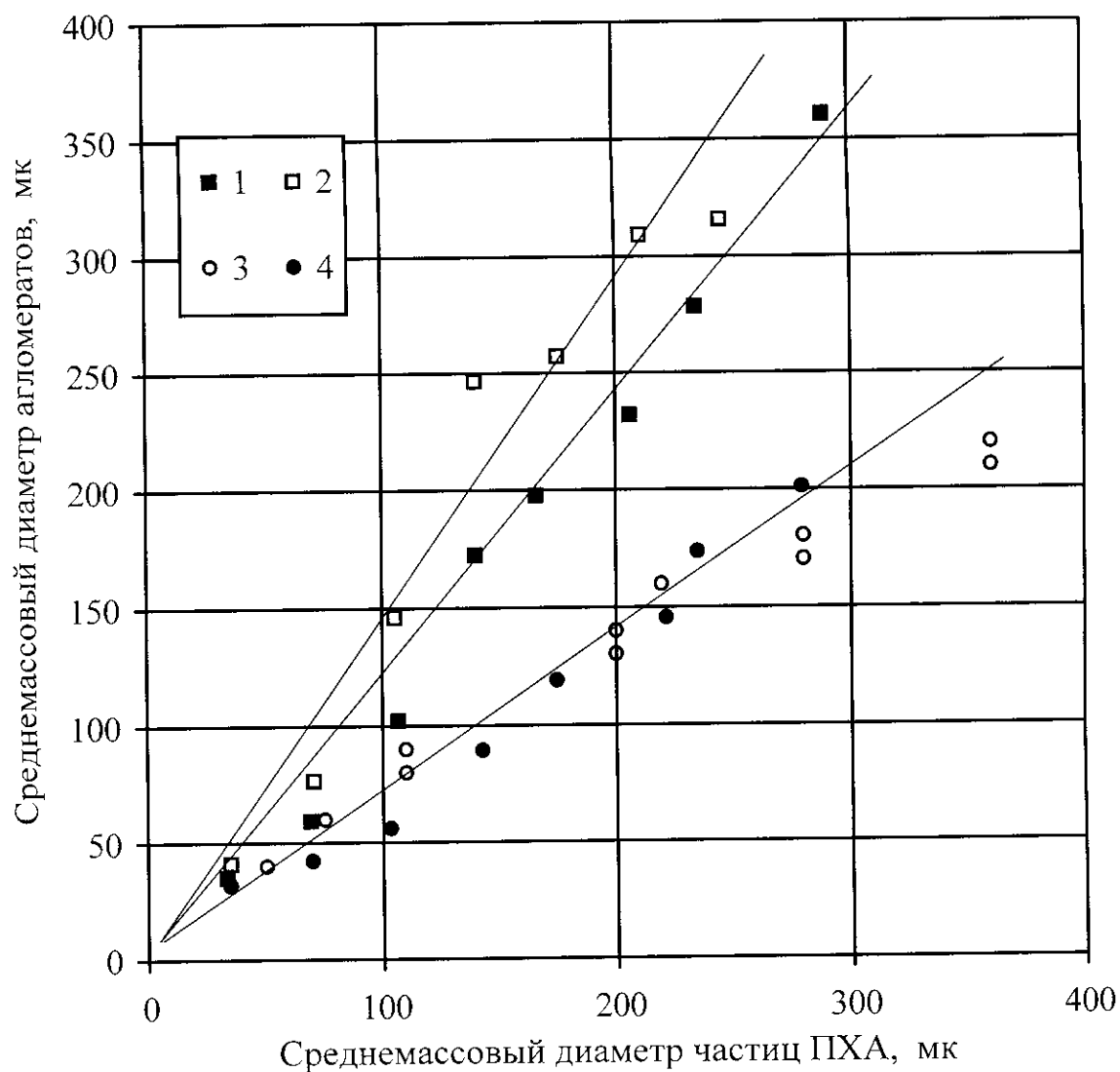


Рис.3.15. Зависимость среднемассового диаметра агломератов от среднемассового диаметра частиц ПАА. Расчет методом МК с учетом множественных столкновений для сплошного спектра частиц ПАА: 1 - $\chi = 1.0$; 4 - $\chi = 0.5$ и для узкой фракции ПАА: 2 - $\chi = 1.0$; 3 - экспериментальные данные работы [41]; линии - аппроксимации

ции ПХА (3.44).

Для узкой фракции ПХА (3.44), при прочих равных условиях, размеры агломератов примерно на 20% больше, чем для сплошного спектра (3.46).

Наблюдаемый эффект связан с особенностями исследуемой модели агломерации, в основе которой лежит столкновительный механизм отрыва частиц от поверхности. В соответствии с этой моделью для отрыва частицы от поверхности достаточно столкновение ее с любой частицей ПХА, независимо от ее размера. Так как для спектра (3.46) общее число частиц ПХА в единице объема ГКС больше, чем для спектра (3.44), то и частота столкновения частиц ПХА и частиц на поверхности будет выше и, следовательно, агломераты, не успевая накопить на поверхности ГКС большую массу, будут уноситься.

На рис.3.15 (значки 3) для сравнения приведены результаты экспериментального исследования агломерации [41]. Видно, что модель простых множественных столкновений агломерат - субагломерат дает завышенные значения среднемассовых размеров агломератов. Это связано с допущением о том, что для слияния агломерата с субагломератом достаточно простого столкновения. Однако, в действительности, не все столкновения приводят к слиянию частиц; это может быть учтено введением вероятности $\chi < 1$.

Для исследования влияния вероятности χ на параметры агломерации были проведены расчеты с $\chi = 0.5$, результаты которых показаны на рис.3.15 (значки 4). Видно, что расчетные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными работы [41]. Таким образом, в рассматриваемом приближении только каждое второе столкновение субагломерата с агломератом приводит к их слиянию.

Здесь значение χ принималось как заданное, однако, в действительности оно должно рассчитываться, исходя из свойств поверхностей сталкивающихся частиц и их фазового состояния.

Все результаты, полученные, в настоящей работе относятся к стационар-

ному процессу горения ГКС и, соответственно, к стационарному формированию агломератов, однако, начальный участок расчета характеризуется явно выраженной нестационарностью. Это связано с тем, что на исходной поверхности ГКС агломераты отсутствовали, и требуется некоторое время для формирования на поверхности горения стационарного (в статистическом смысле) спектра частиц.

Очевидно, что спектр оторвавшихся агломератов на начальном нестационарном участке расчета может существенно отличаться от спектра агломератов, образовавшихся на стационарном участке. Если общая расчетная длительность процесса соизмерима с длительностью нестационарного участка, результаты расчета могут быть существенно искажены.

Наиболее наглядно нестационарность проявляется в таких параметрах как количество частиц на поверхности горения и унесенная масса агломератов.

В идеальном случае (бесконечная поверхность горения, стабильные спектры субагломератов и ПХА, идеальная статистика и т.д.) после непродолжительного нестационарного участка число частиц на единице поверхности горения должно выйти на постоянный уровень, соответствующий заданному спектру ПХА, а унесенная масса агломератов должна стремиться к линейной зависимости от сгоревшего свода ГКС.

На рис.3.16 приведены расчетные зависимости унесенной массы агломератов (линия 1) и числа частиц на поверхности горения (линия 3), а также теоретическая стационарная зависимость унесенной массы агломератов с поверхности горения (линия 2) от величины сгоревшего свода ГКС. Все указанные величины отнесены к единице поверхности горения ГКС. Зависимости получены для сплошного спектра ПХА (3.46) при $D_{43}^{AP} = 140$ мкм.

Видно, что после сгорания, примерно, 30мкм свода ГКС, наступает квазистационарный участок формирования агломератов, на котором число частиц на поверхности колеблется около некоторого среднего значения, а массовая

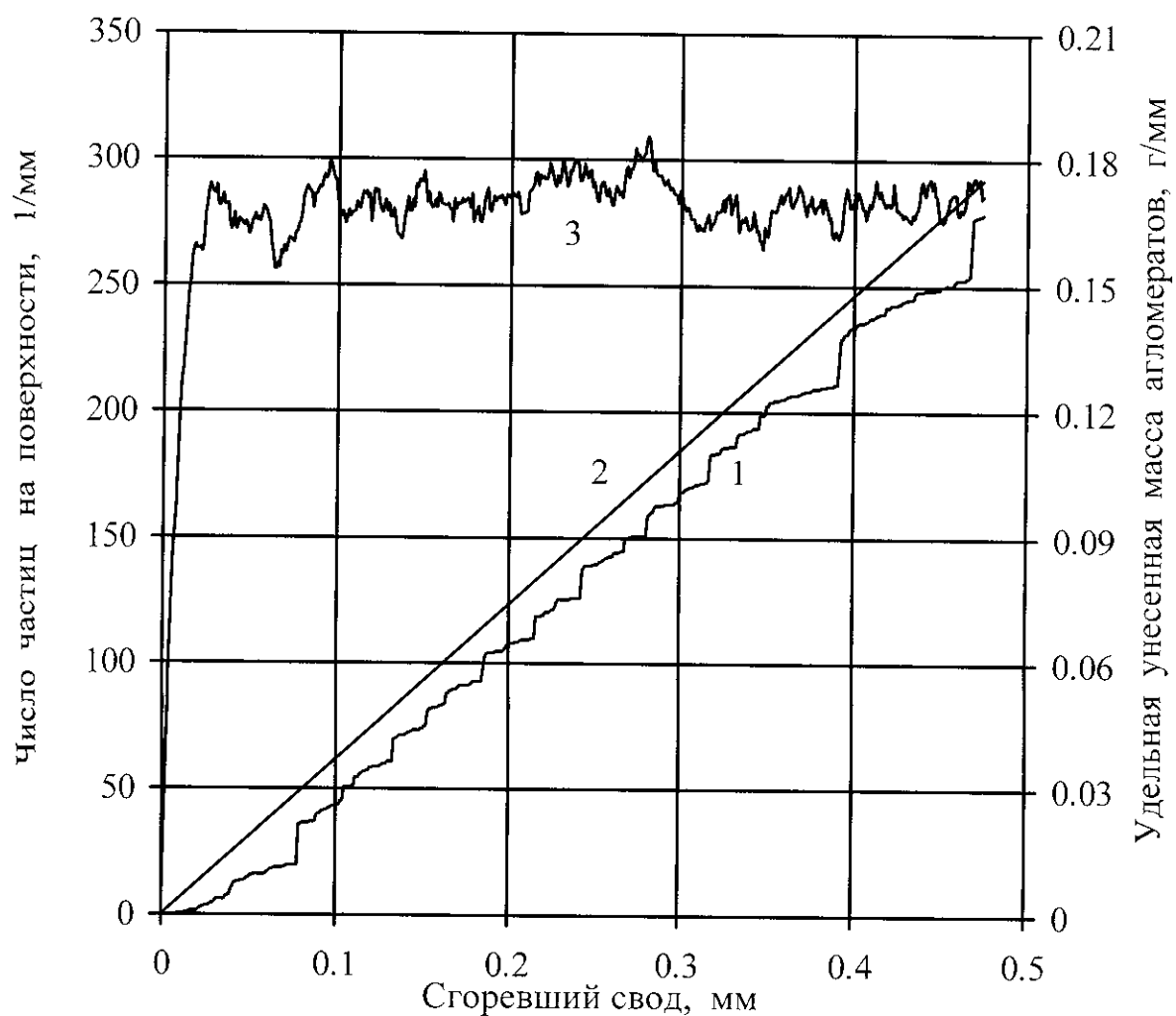


Рис.3.16. Зависимости унесенной массы агломератов (линия 1 – расчет методом МК, линия 2 - теоретическая) и количества частиц на поверхности горения (линия 3) от величины сгоревшего свода для непрерывного спектра ПХА ($D_{43}^{AP}=140$ мкм).

скорость уноса агломератов, в среднем, равна теоретическому стационарному значению. Разность между мгновенными теоретическим и реальным значениями унесенной массы агломератов равна массе частиц, находящихся в данный момент на поверхности горения.

Наблюдающиеся колебания расчетных зависимостей связаны с конечными размерами поверхности горения и, как легко показать, их амплитуда убывает обратно пропорционально $S^{1/2}$. Заметим, что реально при экспериментальном исследовании процесса агломерации имеют дело с относительно небольшими образцами, для которых рассматриваемый вопрос также актуален.

В результате проведенной серии расчетов было установлено, что после сгорания, примерно 20-40 мкм (в зависимости от D_{43}^{AP}) свода ГКС устанавливается стационарный процесс формирования агломератов. Чтобы исключить влияние начального участка необходимо накапливать частицы в урне оторвавшихся агломератов только после сгорания этого свода. Если же длительность нестационарного участка составляет менее 10% от общего времени (свода) расчета, ожидаемая ошибка не превысит 5% и ею можно пренебречь.

3.5. Уточненная модель агломерации алюминия при горении ГКС

В рассмотренной выше модели агломерации алюминия использовался только столкновительный механизм отрыва агломерата, в соответствии с которым считалось, что отрыв агломерата от поверхности горения ГКС происходит при столкновении агломерата с частицей ПХА.

Как показано выше, такой подход дает правильное описание основных закономерностей, однако, он не учитывает некоторые особенности процесса.

Во-первых, он предполагает, что отрыв агломерата от поверхности горения происходит при столкновении с любой частицей ПХА, в том числе и очень

малой. Из общих соображений ясно, что чем меньше частица ПХА по сравнению с агломератом, тем меньше вероятность отрыва агломерата при его столкновении с этой частицей ПХА; в том случае, если размер агломерата существенно превышает размер частицы ПХА, вероятность отрыва должна быть близка к нулю. Этот эффект наиболее сильно должен проявляться при горении ГКС, содержащих порошок ПХА с широким спектром размеров частиц; учет этого эффекта приведет к уменьшению среднемассовых размеров агломератов за счет того, что в действительности вероятность отрыва агломерата будет меньше, чем при каждом столкновении агломерата с частицами ПХА. Для того, чтобы учесть описанный эффект, необходимо допустить, что коэффициент χ_{AP} зависит от диаметров сталкивающихся частиц (агломерата и ПХА), при этом должны выполняться условия $\lim_{D/D_{AP} \rightarrow 0} \chi_{AP} = 1$ и $\lim_{D/D_{AP} \rightarrow \infty} \chi_{AP} = 0$. Первое из этих условий означает, что столкновение агломерата с очень крупной частицей ПХА наверняка должно вызвать отрыв агломерата от поверхности горения, а второе означает, что столкновение агломерата с очень мелкой частицей не должно приводить к отрыву.

Кроме этого, столкновительный механизм отрыва накладывает неоправданные ограничения на зависимость среднемассового размера агломератов от давления и скорости горения. Эта зависимость при столкновительном механизме отрыва может быть получена только, если учесть, что при данной скорости горения не все исходные частицы алюминия успевают расплавиться до выхода на поверхность горения ГКС [148]. В этом случае сливаться в агломераты могут только те частицы алюминия, которые вышли на поверхность горения ГКС в расплавленном виде. Для того, чтобы учесть этот эффект необходимо допустить, что коэффициент аккомодации χ зависит от того, расплавилась данная частица алюминия (субагломерат) до столкновения с агломератом на поверхности горения или нет.

Несмотря на то, что этот процесс действительно может играть важную роль в формировании агломератов, он не является определяющим. Например, он не может объяснить зависимость среднемассового размера агломератов от давления и скорости горения для составов с мелкими исходными частицами алюминия, которые заведомо выходят на поверхность горения в расплавленном виде [159,198]. В самом деле, для таких ГКС зависимость среднемассового размера агломератов от скорости горения и, следовательно, от давления должна отсутствовать, что противоречит имеющимся экспериментальным данным [159,198].

3.5.1. Формулировка модели

Рассмотри более подробно условие (3.28) отрыва агломерата от поверхности горения ГКС.

3.5.1.1. Отрывающая сила

Отрывающая аэродинамическая сила, действующая на агломерат, находящийся на поверхности горения, может быть представлена в привычном виде

$$F_a = C_a (\rho_g V_m^2 / 2) (\pi D^2 / 4) \quad (3.51)$$

где C_a - коэффициент аэродинамического сопротивления агломерата; ρ_g - плотность газообразных продуктов, обтекающих агломерат; V_m - некоторая характерная скорость газообразных продуктов, обтекающих агломерат.

Рассмотрим более подробно параметры, входящие в формулу (3.51).

Прежде всего, отметим, что процесс обтекания агломерата на поверхности горения существенно отличается от процесса обтекания свободной капли равномерным (на бесконечности) набегающим потоком.

Можно выделить следующие основные особенности обтекания агломе-

та:

- агломерат только приближенно можно считать сферой;
- поток, набегающий на агломерат, оттекает от поверхности горения ГКС, непосредственно примыкающей к агломерату; даже, если этот поток – равномерный, условия обтекания агломерата отличаются от обтекания капли бесконечным равномерным потоком;
- продукты сгорания неравномерно оттекают от поверхности горения ГКС: скорость оттока существенно зависит от того, что находится в данной точке поверхности горения ГКС: связующее или частицы окислителя; строго говоря, скорость оттока будет изменяться даже вдоль поверхности горения связующего или ПХА в силу неравномерности условий их нагрева;
- поток, обтекающий агломерат, - существенно неравномерный в направлении, перпендикулярном поверхности горения ГКС; это связано с изменением температуры в этом направлении за счет экзотермических реакций в газовом пламени; температура в направлении, перпендикулярном поверхности горения, возрастает в несколько раз на длине, соизмеримой с диаметром крупного агломерата;
- агломерат на поверхности горения может воспламеняться и гореть; в результате эффективный аэродинамический диаметр агломерата (определяющий его сечение в формуле (3.51)) может быть больше, чем его реальный диаметр, а коэффициент аэродинамического сопротивления – меньше, чем у негорящей частицы.

Это только основные отличия, показывающие, насколько сложным является уже сам процесс взаимодействия агломерата с газообразными продуктами разложения компонентов ГКС.

Исходя из этого, становится понятным, что параметры ρ_g , V_m , D , входящие в формулу (3.51) следует рассматривать как некоторые масштабные коэффициенты, которые, вообще говоря, могут быть выбраны произвольно, однако,

следует при этом иметь в виду, что коэффициент сопротивления C_a будет существенно зависеть от этого выбора.

Очевидно, предпочтительно выбрать эти параметры таким образом, чтобы коэффициент сопротивления C_a совпадал с коэффициентом сопротивления шара, обтекаемого равномерным потоком $C_a = 18.5 / Re^{3/5}$ [24], где

$$Re = \rho_g V_m D / \mu_g \quad (3.52)$$

μ_g - некоторый масштаб динамической вязкости газообразных продуктов разложения ГКС, который также должен учитывать существенную неравномерность параметров потока (в первую очередь температуры и состава) у поверхности горения ГКС.

Известно [24], что сила, действующая на сферическую частицу диаметра D в неравномерном набегающем потоке, может быть описана теми же соотношениями, что и для равномерного набегающего потока, если в качестве масштаба скорости V_m взять среднюю скорость набегающего потока по поперечному сечению трубки тока, диаметра $k_a D$, где коэффициент неравномерности

$$k_a \approx 2 \quad (3.53)$$

Таким образом, скорость V_m определим, как

$$V_m = \frac{4G(k_a D)}{\rho_g \pi (k_a D)^2} \quad (3.54)$$

где $G(k_a D)$ - расход продуктов разложения компонентов с участка поверхности горения ГКС, имеющего диаметр $k_a D$, центр которого расположен под центром частицы.

Плотность ρ_g также определим как среднюю плотность продуктов разложения ГКС, оттекающих от поверхности горения. Тогда можно записать

$$\rho_g = p / RT_s \quad (3.55)$$

где R - среднее значение газовой постоянной продуктов разложения ГКС, у

поверхности горения, образующихся на участке, диаметра $k_a D$, которое может быть определено по их химическому составу [69,142]; T_S - средняя температура поверхности горения ГКС на участке, диаметра $k_a D$. Аналогично, μ_g можно рассматривать как среднюю динамическую вязкость, определенную при температуре T_S поверхности горения и по составу продуктов разложения у поверхности горения ГКС на участке, диаметра $k_a D$. Отметим, что параметры R , T_S , ρ_g и μ_g являются случайными и зависят от давления.

Тогда коэффициент аэродинамического сопротивления агломерата на поверхности горения ГКС может быть определен как

$$C_a = \frac{C_0}{\text{Re}^\alpha} \quad (3.56)$$

где C_0 и α - некоторые коэффициенты. Применяя к агломерату закон сопротивления твердой сферической частицы [24], можно записать $C_0 = 18.5k_c$; $\alpha = 3/5$, где k_c - коэффициент согласования, порядка единицы, учитывающий горение агломерата и другие неучтенные (или неточно учтенные) факторы.

Рассмотрим некоторую плоскую круглую площадку на поверхности горения ГКС, имеющую диаметр D_b . Часть площади этого круга будут занимать сечения частиц ПХА, а часть – поверхность горения матрицы (связующее плюс частицы алюминия). Введем относительную площадь, занятую сечением частиц ПХА на выбранной круглой площадке $\zeta_{AP}(D_b)$. Тогда площадь сечений частиц ПХА, попавшая в выбранную площадку будет равна $\zeta_{AP}(D_b)\pi D_b^2/4$. Очевидно, величина $\zeta_{AP}(D_b)$ является случайной, причем, чем меньше диаметр D_b выбранной площадки, тем большие флуктуации испытывает $\zeta_{AP}(D_b)$. С ростом D_b величина $\zeta_{AP}(D_b)$ стремится к объемной концентрации частиц ПХА в ГКС: $\lim_{D_b \rightarrow \infty} \zeta_{AP}(D_b) = v_{AP}$. В силу статистической однородности ГКС к этому же пределу стремится и среднее значение $\zeta_{AP}(D_b)$ при любых значени-

ях D_b : $\langle \zeta_{AP}(D_b) \rangle = v_{AP}$.

Площадь поверхности горения матрицы, попавшая в эту площадку, соответственно, будет равна $(1 - \zeta_{AP}(D_b))\pi D_b^2/4$. Учитывая, что средняя объемная концентрация связующего в матрице ГКС равна $v_b^{\text{ef}} = v_b/(v_b + v_{Al})$, где $v_b \approx 1 - v_{AP} - v_{Al}$ - средняя объемная доля связующего в ГКС, для фактической поверхности связующего, с которой происходит его газификация можно записать соотношение $(1 - \zeta_{AP}(D_b))v_b^{\text{ef}} \pi D_b^2/4$.

Таким образом, расход $G(k_a D)$, входящий в выражение (3.54) будет определяться соотношением

$$G(k_a D) = [m_{AP}\zeta_{AP}(k_a D) + m_b(1 - \zeta_{AP}(k_a D))v_b^{\text{ef}}] \pi (k_a D)^2/4 \quad (3.57)$$

где m_{AP} , m_b - массовые скорости газификации, соответственно, ПХА и связующего. Заметим, что, вообще говоря, локальная концентрация v_b^{ef} является случайной величиной из диапазона (0,1), что связано с локальными флуктуациями концентрации частиц алюминия. Однако, учитывая, что среднее значение $m_b v_b^{\text{ef}} \ll m_{AP}$ и, следовательно, вклад второго слагаемого в (3.57) в среднем незначителен, в дальнейшем этими флуктуациями будем пренебрегать.

Для средней скорости газообразных продуктов (3.54) получим

$$V_m = [m_{AP}\zeta_{AP}(k_a D) + m_b(1 - \zeta_{AP}(k_a D))(1 - v_{AP} - v_{Al})/(1 - v_{AP})] / \rho_g \quad (3.58)$$

Массовые скорости газификации m_{AP} , m_b приближенно можно определить, исходя из условия, что скорости разложения связующего и ПХА при стационарном горении соотносятся так же, как массовые доли этих компонентов в ГКС.

Тогда можно записать

$$\begin{aligned} m_{AP} &= z_{AP} u \rho_{AP} \\ m_b &= z_b u \rho_b \end{aligned} \quad (3.59)$$

где u - линейная скорость горения ГКС, ρ_{AP} , ρ_b - плотность ПХА и связую-

щего, соответственно; z_b - коэффициент, учитывающий, что не вся масса связующего при разложении переходит в газообразные продукты: часть массы связующего остается на поверхности горения ГКС, формируя углеродистый каркас, а часть уносится в виде конденсированных продуктов; z_{AP} - коэффициент, учитывающий искривленную поверхность горения частиц ПХА, а также возможность неполного сгорания частиц ПХА на поверхности горения за счет их уноса и догорания в газовом пламени.

Учитывая (3.59) соотношение (3.58) запишем в виде

$$V_m = \psi u \gamma / \rho_g \quad (3.60)$$

где

$$\psi = z_{AP} \zeta_{AP}(k_a D)(\rho_{AP}/\gamma) + z_b (1 - \zeta_{AP}(k_a D))(\rho_b/\gamma)(1 - v_{AP} - v_{Al})/(1 - v_{AP}) \quad (3.61)$$

- регулярная функция случайной переменной $\zeta_{AP}(k_a D)$. Остальные параметры в функции (3.61) считаются регулярными, при этом параметры z_b и z_{AP} могут зависеть от давления, температуры поверхности горения компонентов и начальной температуры ГКС.

В пределе $D \rightarrow \infty$ функция (3.61) стремится к значению

$$\psi_\infty = z_{AP} \mu_{AP} + z_b \mu_b \quad (3.62)$$

где $\mu_{AP} = v_{AP}(\rho_{AP}/\gamma)$; $\mu_b = (1 - v_{AP} - v_{Al})(\rho_b/\gamma)$ - массовые доли, соответственно, ПХА и связующего в ГКС.

Из соотношений (3.60), (3.61) следует, что величина ψ_∞ представляет собой массовую долю газообразных продуктов, образующихся непосредственно у поверхности горения (поступающих в газовый факел ГКС).

Соотношение (3.61) можно переписать в виде

$$\psi = z_{AP} \mu_{AP} \zeta_{AP}(k_a D)/v_{AP} + z_b \mu_b (1 - \zeta_{AP}(k_a D))/(1 - v_{AP}) \quad (3.63)$$

Таким образом, сила, отрывающая агломерат от поверхности горения, определяется соотношениями (3.51)-(3.56), (3.60), (3.63), а также законом распределения случайной величины $\zeta_{AP}(k_a D)$.

3.5.1.2. Удерживающая сила

Адгезия между агломератом и горячей частицей ПХА отсутствует, поэтому агломерат может удерживаться на поверхности горения только благодаря адгезии с каркасным слоем горячей ГКС [11,12], состоящим из продуктов неполного разложения связующего (углеродистого остатка) и спекшихся или даже расплавленных частиц алюминия. Таким образом, можно говорить, что агломерат удерживается на поверхности горения лишь той ее частью, которая принадлежит матрице. Чем большую долю поверхности горения ГКС непосредственно под агломератом занимает поверхность матрицы, тем больше (в среднем) удерживающая сила F_{ad} .

Для удерживающей силы F_{ad} можно записать соотношение

$$F_{ad} = F_{ad}^0 \theta \quad (3.64)$$

где

$$\theta = 1 - \zeta_{AP}(D) \quad (3.65)$$

- случайная величина, определяющая, какую часть поверхности горения ГКС непосредственно под агломератом занимает матрица; F_{ad}^0 - адгезионная сила, которая действовала бы на частицу, если бы под ней находилась только матрица ГКС. Отметим, что величина $\zeta_{AP}(D)$, входящая в формулу (3.65), определяется в круге диаметра D , в то время, как функция $\zeta_{AP}(k_a D)$, входящая в формулы (3.61), (3.63), определена в круге диаметра $k_a D$.

Сила F_{ad}^0 является случайной, что связано со случайной структурой каркасного слоя и случайным характером связей агломерата с элементами каркасного слоя. Вообще говоря, сила F_{ad}^0 может также зависеть от θ , однако эта зависимость будет более слабой, чем (3.65), и в дальнейшем ею будем пренебрегать.

Заметим, что для металлизированных гомогенных конденсированных сис-

тем спектр агломератов определяется именно случайным характером силы F_{ad}^0 , при этом флуктуации отрывающей аэродинамической силы могут возникать только вследствие флуктуаций локальных концентраций металлического горючего и, следовательно, будут значительно меньше, чем для ГКС. Отсюда следует, что агломерацию при горении металлизированных гомогенных конденсированных систем можно рассматривать как предельный случай агломерации при горении ГКС с высокодисперсными частицами ПХА, когда средние размеры частиц ПХА много меньше средних размеров исходных частиц металла в ГКС.

Таким образом, для того, чтобы определить случайную функцию F_{ad}^0 достаточно рассмотреть агломерат, под которым находится только каркасный слой. Так как каркасный слой горячей ГКС состоит из углеродистого остатка связующего и спекшихся или даже слившихся расплавленных частиц алюминия, можно выделить два механизма связи агломерата с каркасным слоем. С одной стороны агломерат может удерживаться на поверхности горения ГКС за счет связи с элементами углеродистого каркаса, а с другой – с кластерами спекшихся частиц алюминия, уходящими вглубь к-фазы ГКС (см. гл.1 и раздел 3.2). Это позволяет представить силу F_{ad}^0 в виде

$$F_{ad}^0 = F_{ad}^f + F_{ad}^p \quad (3.66)$$

где F_{ad}^f - адгезионная сила между агломератом и элементами углеродистого каркаса; F_{ad}^p - адгезионная сила между агломератом и кластерами спекшихся частиц алюминия, уходящими вглубь к-фазы ГКС. Обе эти силы являются случайными.

Очевидно, сила F_{ad}^f , в первую очередь, зависит от содержания связующего в ГКС и от свойств связующего, в частности, от массовой доли углеродистого остатка, образующегося при газификации связующего, его структуры и проч-

ности; именно с этим, по-видимому, связано влияние связующего на спектр агломератов [61,157]. Можно утверждать, что чем больше агломерат, тем больше связей он имеет с элементами углеродистого каркаса, тем больше (в среднем) адгезионная сила F_{ad}^f .

Сила F_{ad}^p зависит от спектра кластеров контактирующих частиц алюминия в ГКС. Основной вклад в силу F_{ad}^p будут вносить крупные кластеры, уходящие далеко вглубь к-фазы ГКС, так как мелкие кластеры, контактирующие с агломератом, очень быстро будут им поглощены. Поэтому адгезионная сила F_{ad}^p будет определяться прочностью связи агломерата с крупными кластерами. Очевидно, чем крупнее агломерат, тем больше (в среднем) число частиц алюминия в к-фазе ГКС, с которыми он может контактировать. В общем случае, сила F_{ad}^p зависит от размеров исходных частиц алюминия, их температуры, фазового состояния и состояния их поверхностей. Например, при прочих равных условиях, повышение температуры частиц ведет сначала к увеличению F_{ad}^p за счет спекания частиц, а после их плавления – за счет увеличения площади контакта между частицами, но затем может привести к уменьшению F_{ad}^p за счет снижения коэффициента поверхностного натяжения [94,98]. Такая температурная зависимость F_{ad}^p может играть важную роль в процессе агломерации: при воспламенении агломерата на поверхности горения ГКС температура в его окрестности резко повышается, что может привести к уменьшению F_{ad}^p и, следовательно, суммарной адгезионной силы, удерживающей агломерат на поверхности, что создает благоприятные условия для отрыва агломерата.

К сожалению, модели, позволяющие найти функциональные зависимости сил F_{ad}^f и F_{ad}^p от основных параметров ГКС и каркасного слоя в настоящее время отсутствуют. Вместе с тем, из общих физических соображений можно

постулировать некоторые свойства этих сил: (i) для малых агломератов силы F_{ad}^f и F_{ad}^p должны испытывать значительные флуктуации, которые убывают с ростом диаметра агломератов; (ii) с ростом диаметра агломерата адгезионные силы F_{ad}^f и F_{ad}^p должны в среднем монотонно возрастать.

В дальнейшем будем рассматривать степенную зависимость средней адгезионной силы от диаметра агломерата

$$\langle F_{ad}^0 \rangle = F_0 D^\varepsilon \quad (3.67)$$

где F_0 и ε - параметры, зависящие от концентрации и размеров частиц алюминия в ГКС, свойств связующего, а также температуры газа и к-фазы ГКС в окрестности агломерата.

В обоснование такой зависимости можно привести следующие соображения (см. рис.3.17). Если связь агломерата с каркасным слоем осуществляется через некоторый одиночный линейный элемент (углеродистую нить, цепочку спекшихся или расплавленных частиц алюминия), сила F_{ad}^0 не зависит от размеров агломерата и в этом случае $\varepsilon = 0$ (рис.3.17а). Если связь агломерата с каркасным слоем существует благодаря силам поверхностного натяжения между жидким агломератом и расплавленной массой частиц алюминия в каркасном слое (рис.3.17б), то, как показано в [34], адгезионная сила F_{ad}^0 пропорциональна диаметру агломерата (это следует уже из соображений размерности) и $\varepsilon = 1$. Если жидкий агломерат под действием капиллярных сил частично проникает в пористый каркасный слой или связан со многими линейными элементами каркасного слоя, в среднем равномерно распределенными по поверхности горения матрицы, сила F_{ad}^0 будет зависеть от площади сечения агломерата (рис.3.17с), т.е. $\varepsilon = 2$. По-видимому, $\varepsilon = 2$ является верхним пределом для возможных значений показателя степени ε : $0 \leq \varepsilon \leq 2$.

Во всех этих случаях зависимость силы F_{ad}^0 от диаметра агломерата явля-

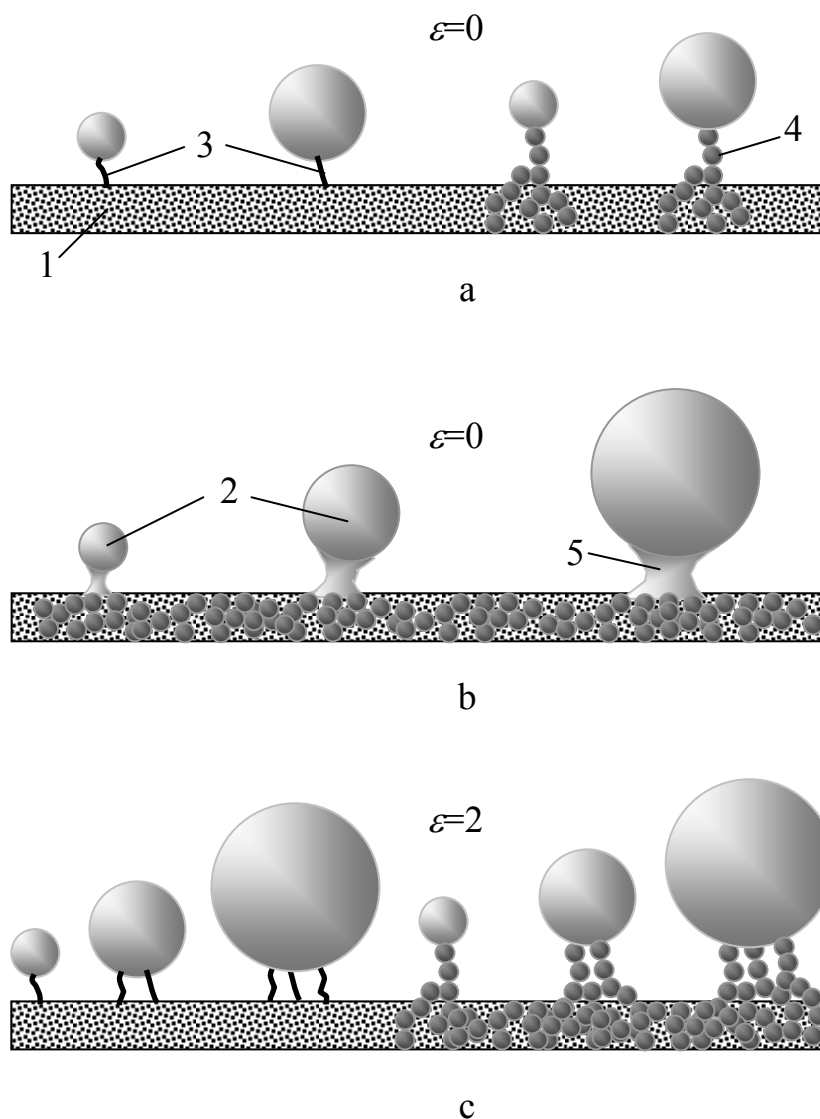


Рис.3.17. Схемы, демонстрирующие различные варианты адгезии агломерата с каркасным слоем ГКС.

1- каркасный слой, 2 – агломераты на поверхности горения,
 3 – углеродистые волокна (продукты неполного разложения связующего),
 4 – исходные частицы алюминия (спекшиеся или слипшиеся после плавления), 5 – расплав Al или Al_2O_3 .

ется степенной, что согласуется с соотношением (3.67).

Для ГКС (в отличие от металлизированных гомогенных конденсированных систем), по-видимому, можно пренебречь флуктуациями силы F_{ad}^0 , так как наибольший вклад в формирование спектра агломератов будут вносить флуктуации параметров, связанных с функцией ζ_{AP} . В дальнейшем считается, что для ГКС сила F_{ad}^0 является регулярной.

Окончательно, адгезионную силу, удерживающую агломерат на поверхности горения ГКС, с учетом (3.64), (3.65), (3.67), запишем в виде

$$F_{ad} = F_0 D^\varepsilon \theta(D) \quad (3.68)$$

3.5.1.3. Условие отрыва агломерата

Условие отрыва агломерата (3.28) с учетом (3.51), (3.52), (3.68) запишем в виде

$$(\pi C_0/8) \frac{\rho_g V_m^2 D^2}{(\rho_g V_m D / \mu_g)^\alpha} > F_0 D^\varepsilon \theta(D) \quad (3.69)$$

Учитывая (3.60), окончательно получим условие отрыва агломерата от поверхности горения ГКС

$$D > D_a \sigma_D(D) \quad (3.70)$$

где

$$D_a = \left[\frac{8F_0}{\pi C_0} \frac{\rho_g}{(u\gamma)^{2-\alpha}} \frac{1-v_{AP}}{\mu^\alpha} \frac{1}{\psi_\infty^{2-\alpha}} \right]^{1/(2-\alpha-\varepsilon)} \quad (3.71)$$

- некоторый коэффициент, имеющий размерность длины, который будем называть аэродинамическим диаметром агломератов для данной ГКС;

$$\sigma_D(D) = \left[\frac{\theta(D)}{1-v_{AP}} \left(\frac{\psi_\infty}{\psi(k_a D)} \right)^{2-\alpha} \right]^{1/(2-\alpha-\varepsilon)} \quad (3.72)$$

- случайная функция, определяемая соотношениями (3.63), (3.65) и имеющая регулярный предел

$$\lim_{D \rightarrow \infty} \sigma_D(D) = 1 \quad (3.73)$$

Учитывая, что для большинства ГКС зависимость скорости горения от давления – степенная $u = u_1 p^\nu$, перепишем соотношение (3.71) в виде

$$D_a = A(T_s) p^{n_p} \quad (3.74)$$

где

$$A(T_s) = \left[\frac{8F_0}{\pi C_0 R T_s (u_1 \gamma)^{2-\alpha} \mu^\alpha} \frac{(1 - v_{AP})}{\psi_\infty^{2-\alpha}} \right]^{1/(2-\alpha-\varepsilon)} \quad (3.75)$$

- коэффициент, зависящий от температуры поверхности горения в окрестности агломерата, от состава ГКС и дисперсности частиц алюминия в ГКС;

$$n_p = \frac{1 - \nu(2 - \alpha)}{2 - \alpha - \varepsilon} \quad (3.76)$$

Отметим, что коэффициент $A(T_s)$ неявно зависит от давления через зависимости $T_s(p)$, $F_0(T_s, p)$ и $\psi_\infty(T_s, p)$, однако, эта зависимость будет играть заметную роль в процессе агломерации только при $n_p \approx 0$.

Зависимости (3.74)-(3.76) показывают, что аэродинамический диаметр агломерата D_a , в среднем является степенной функцией давления, при этом показатель степени в этой зависимости определяется законом горения ГКС, а также коэффициентом ε , зависящим от состава ГКС (в первую очередь содержания связующего и алюминия), свойств связующего и дисперсности частиц алюминия в ГКС.

3.5.2. Метод расчета и результаты моделирования

Рассмотрим метод расчета процесса агломерации алюминия, использующий рассмотренную выше модель (3.70)-(3.72) отрыва агломерата от поверх-

ности горения ГКС.

Прежде всего, отметим, что столкновительный механизм, рассмотренный в разделах 3.3, 3.4, следует из соотношений (3.70)-(3.72) как предельный случай. В самом деле, среднемассовый диаметр агломератов обычно соизмерим со среднемассовым диаметром D_{43}^{AP} частиц ПХА в ГКС. Если параметры ГКС, входящие в соотношение (3.71), таковы, что критический диаметр $D_a \gg D_{43}^{AP}$, отрыв агломерата (в соответствии с (3.70)) возможен только, в тех случаях, когда случайная функция $\sigma_D(D)$ будет близка к нулю. Как следует из ее определения (3.72), это возможно только, если функция θ (3.65) близка к нулю и, следовательно, функция $\zeta_{AP}(D)$ близка к единице. Последнее означает, что под агломератом в момент отрыва должна находиться только горящая частица ПХА, с которой у агломерата отсутствует адгезия, что равносильно столкновению частицы ПХА с агломератом.

Вместе с тем рассмотренный предельный переход показывает, что столкновение не с каждой частицей ПХА может приводить к отрыву агломерата от поверхности горения. Для того, чтобы величина $\sigma_D(D)$ стала достаточно малой, чтобы вызвать отрыв агломерата, параметр $\zeta_{AP}(D)$, входящий в (3.72) должен быть достаточно большим. Это возможно только в том случае, когда частица ПХА имеет диаметр соизмеримый или больше диаметра агломерата, с которым она столкнулась. Приблизительно можно считать, что отрыв наступает при столкновении с агломератом частицы ПХА, имеющей диаметр $D_{AP} > k_s D$, где коэффициент $k_s \approx 1$. Это согласуется с представлением о том, что отрыв агломерата при столкновении с ним очень мелкой (по сравнению с агломератом) частицы ПХА маловероятен. С другой стороны, если агломерат на поверхности горения достиг больших размеров, то отрыв его по столкновительному механизму становится маловероятным. Для достаточно больших агломератов приблизительно можно воспользоваться пределом (3.73), который совмест-

но с (3.70) означает, что крупные агломераты будут отрываться от поверхности горения под действием аэродинамической силы со стороны среднего потока продуктов сгорания даже без столкновения с крупной частицей ПХА.

Таким образом, можно считать, что при $D_{AP} > k_s D$ отрыв агломерата от поверхности горения происходит по столкновительному механизму, а при $D > D_a$ по аэродинамическому. Такой механизм отрыва агломерата назовем смешанным.

Смешанный механизм отрыва может быть использован в качестве приближенной модели при расчете процесса агломерации. Будем считать, что агломерат отрывается от поверхности горения или при столкновении с частицей ПХА, имеющей диаметр

$$D_{AP} > k_s D \quad (3.77)$$

или, если диаметр агломерата

$$D > D_a \quad (3.78)$$

Для расчета процесса агломерации по смешанному механизму будем использовать метод Монте-Карло, разработанный в разделе 3.4. Отличие будет состоять в том, что коэффициент аккомодации χ_{AP} считается зависящим от D_{AP} и D . В соответствии с (3.77)

$$\chi_{AP} = \begin{cases} 0, & \text{если } D_{AP} < k_s D \\ 1, & \text{если } D_{AP} \geq k_s D \end{cases} \quad (3.79)$$

Кроме того, считается, что отрыв агломерата наступает безусловно, если выполняется неравенство (3.78).

Отметим, что модель слияния субагломератов с агломератами остается прежней (см. раздел 3.4).

На рис.3.18 приведены массовые функции плотности распределения агломератов по размерам для $k_s=1$; $D_a=200$ мкм и разных значений D_{43}^{AP} . Полученные ФПР являются многомодальными.

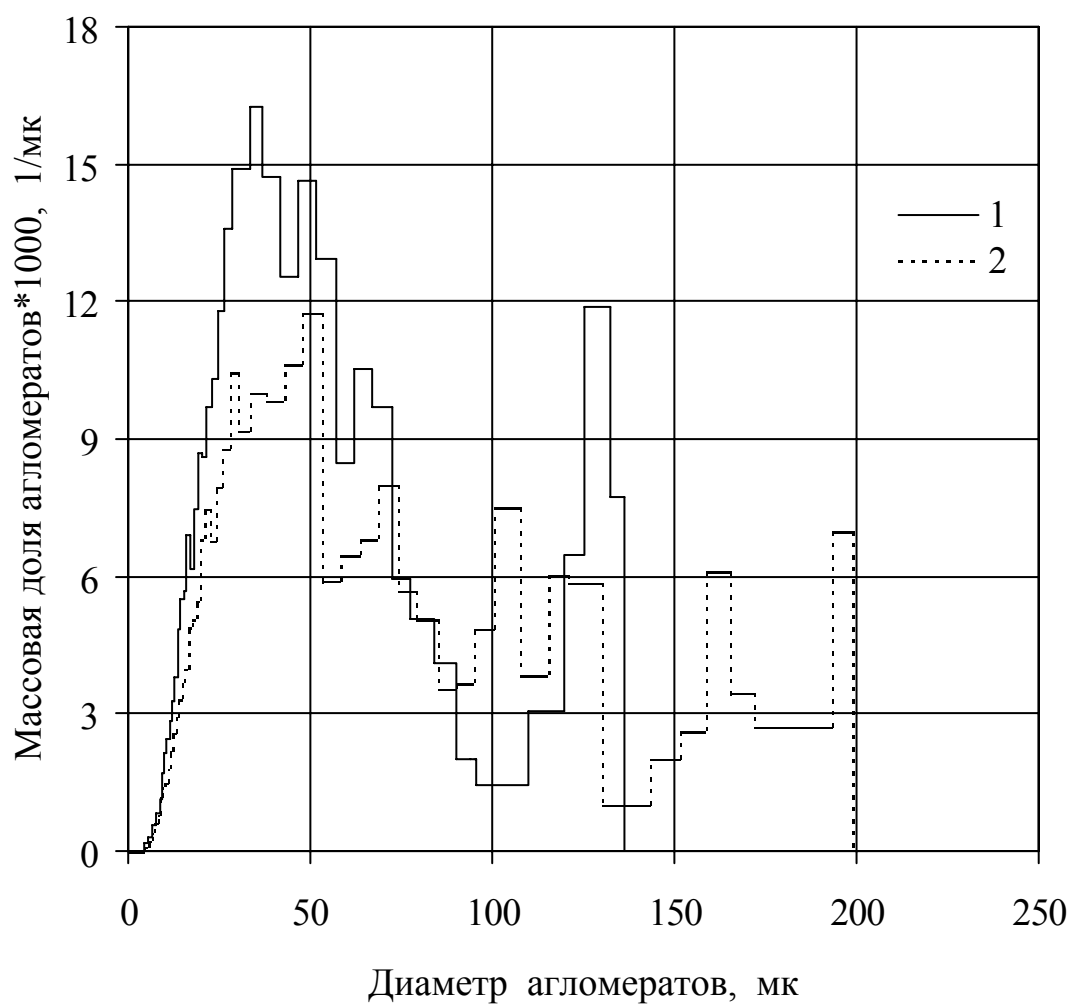


Рис.3.18. Массовые ФПР агломератов для непрерывного распределения частиц ПХА (4.43) при смешанном механизме отрыва ($k_s=1$; $D_a=200$ мк).

1 - $D_{43}^{AP}=100$ мк; 2 - $D_{43}^{AP}=190$ мк.

На рис.3.19 показана зависимость среднемассового диаметра агломератов от среднемассового диаметра частиц ПХА в ГКС для нескольких значений аэродинамического диаметра D_a . Для сравнения на этом рисунке приведены экспериментальные данные, взятые из работ [41] и [138]. Видно, что расчетные данные при выбранных значениях D_a согласуются с результатами экспериментов. Более того, они воспроизводят немонотонную зависимость D_{43}^a от D_{43}^{AP} в области малых диаметров D_{43}^{AP} , обнаруженную в работе [138]. Эта немонотонность имеет простое объяснение в рамках предложенной модели агломерации. В самом деле, как показано выше, в процессе агломерации конкурируют два механизма отрыва агломератов от поверхности горения: столкновительный и аэродинамический. При больших диаметрах частиц ПХА аэродинамический механизм вырождается в столкновительный (см. выше), поэтому здесь преобладает столкновительный механизм, для которого, как показано в разделе 3.4, характерен, примерно линейный, рост среднемассового диаметра агломератов с ростом среднемассового диаметра частиц ПХА. В области малых диаметров D_{43}^{AP} роль столкновительного механизма отрыва агломератов становится незначительной и преобладающим будет уже аэродинамический механизм отрыва агломератов, при этом, все агломераты будут отрываться сразу после достижения ими диаметра D_a . Т.о. имеет место предел $\lim_{D_{43}^{AP} \rightarrow 0} D_{43}^a = D_a$. Диаметр D_{43}^{AP} , при котором столкновительный и аэродинамический механизмы отрыва вносят одинаковый вклад в процесс агломерации, соответствует минимуму зависимости $D_{43}^a(D_{43}^{AP})$.

Отметим, что скорость горения ГКС зависит от дисперсности частиц ПХА, как $u \sim D^\sigma$, где $\sigma < 0$ [41,67], и эта зависимость должна учитываться при проведении расчетов. Интересно отметить, что, с одной стороны, уменьшение размеров частиц ПХА ведет к уменьшению размеров агломератов, отрываю-

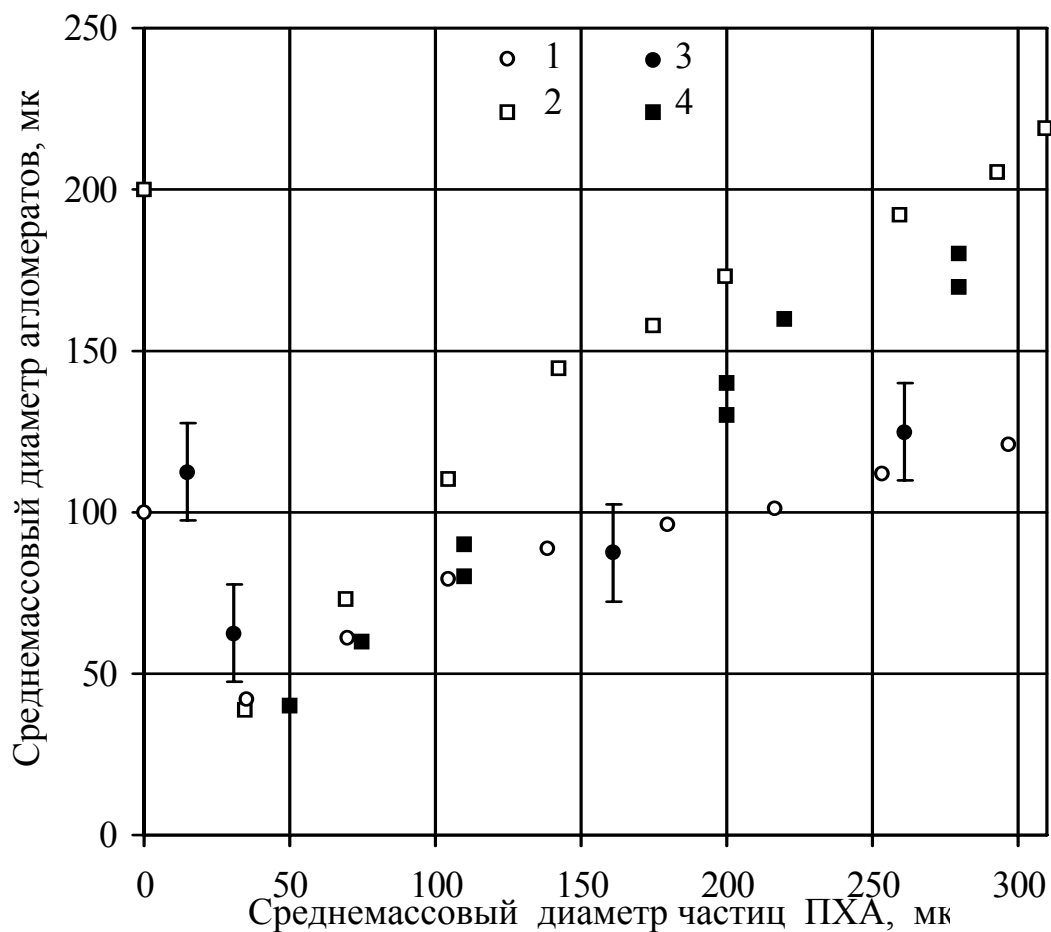


Рис.3.19. Зависимость среднемассового диаметра агломератов от среднемассового диаметра частиц ПХА (для непрерывного спектра частиц ПХА). Расчеты по смешанному механизму отрыва ($k_s=1$): 1 – $D_a=100$ мк; 2 – $D_a=200$ мк; экспериментальные данные: 3 – [138]; 4 – [41].

щихся по столкновительному механизму, а с другой стороны, это ведет к увеличению скорости горения и, следовательно, к уменьшению аэродинамического диаметра агломератов.

На рис.3.20 приведена зависимость среднемассового диаметра агломератов от аэродинамического диаметра D_a для двух значений D_{43}^{AP} . Характерной особенностью этих зависимостей является то, что при относительно малых D_a среднемассовый диаметр агломератов растет, примерно линейно, с ростом D_a , но, начиная с некоторого значения, он асимптотически стремится к постоянному уровню. Чем больше D_{43}^{AP} , тем позже начинается переход от линейной зависимости $D_{43}^a(D_a)$ к постоянному уровню. Например, для $D_{43}^{AP}=105\text{мкм}$ стремление к постоянному уровню начинается уже при $D_a=400\text{мкм}$, а для $D_{43}^{AP}=210\text{мкм}$ зависимость $D_{43}^a(D_a)$ остается практически линейной вплоть до $D_a=500\text{мкм}$. Такое поведение зависимости $D_{43}^a(D_a)$ объясняется следующим: чем больше значение D_a , тем больше времени агломерат проведет на поверхности горения, пока не достигнет диаметра D_a , при этом повышается вероятность столкновения его с крупной частицей ПХА и отрыв по столкновительному механизму, результат которого не зависит от величины D_a .

Обсудим зависимости среднемассового диаметра агломератов от давления и скорости горения. Учитывая, что зависимость $D_{43}^a(D_a)$ является монотонно возрастающей, достаточно рассмотреть соответствующие зависимости для D_a .

Прежде всего, следует отметить, что, чем больше в связующем углерода, тем больше и прочнее (в среднем) оказывается углеродистый остаток в каркасном слое, тем больше, по-видимому, показатель ε и сила F_0 . Кроме того, чем меньше образуется конденсированного остатка при разложении связующего, тем больше выход газа и, тем больше отрывающая аэродинамическая сила. Таким образом, уменьшение углеродистого остатка ведет к одновременному уве-

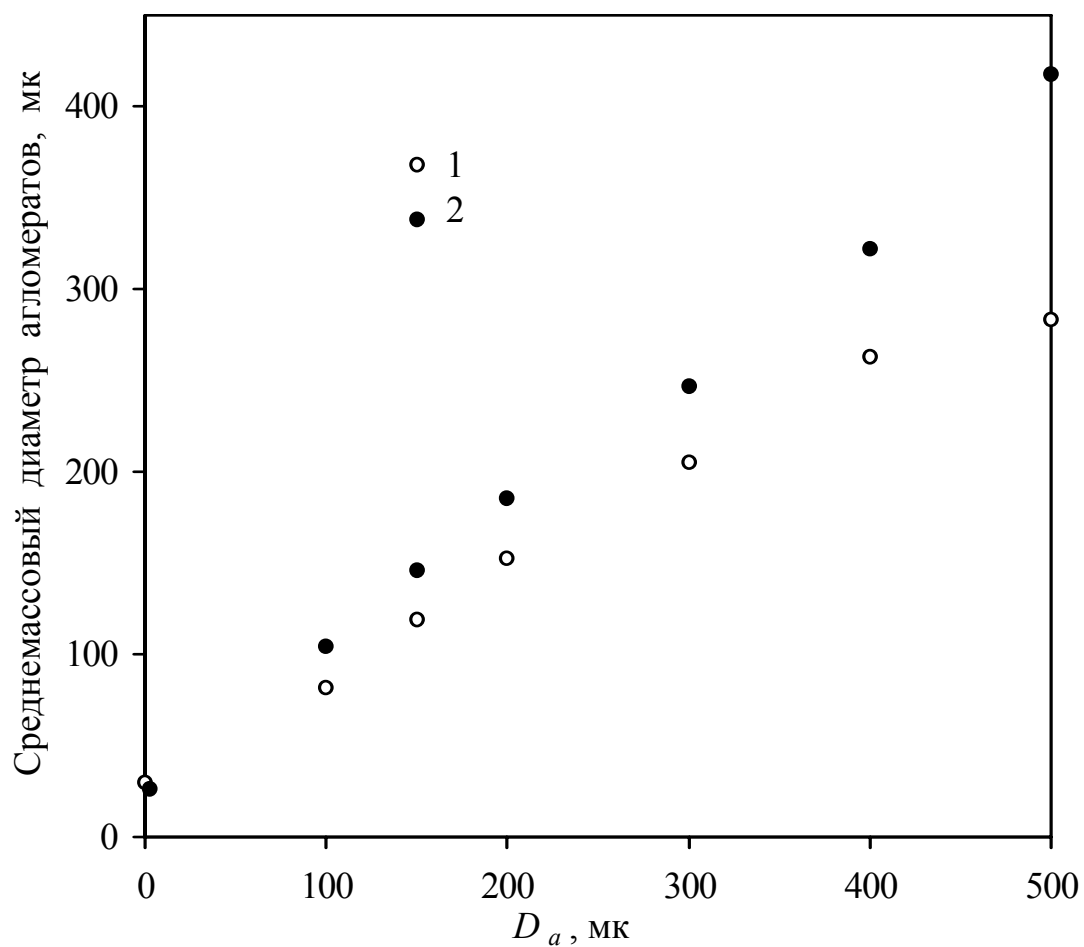


Рис.3.20. Зависимость среднемассового диаметра агломератов от аэродинамического диаметра D_a для узкой фракции ПХА, полученная расчетом методом МК ($k_s=1$)..

1 - $D_{43}^{AP}=105\text{мк}$; 2 - $D_{43}^{AP}=210\text{мк}$.

личению аэродинамической силы и уменьшению адгезионной, что благоприятно сказывается на снижении среднемассового размера агломератов [61]. Кроме того, чем больше углерода содержится в связующем, тем сильнее зависимость D_a и, следовательно D_{43}^a , от давления. Например, как показано в [61], изменение массовой доли углерода в связующем с 30-40% до 80-85% приводит к тому, что зависимость среднемассового размера агломератов от давления изпадающей становится возрастающей, при этом уровень D_{43}^a увеличивается. Все это указывает на то, что для ГКС, имеющих разное связующее, показатели ε могут существенно отличаться.

Для широкого класса ГКС показатель степени ν также изменяется в широких пределах. Таким образом, могут существовать ГКС, для которых $n_p > 0$ и ГКС, для которых $n_p < 0$ (см. (3.76)). Можно выделить два класса ГКС. У первого класса ГКС ($n_p > 0$) среднемассовый размер агломератов монотонно растет с ростом давления; для второго класса ГКС ($n_p < 0$) среднемассовый размер агломератов монотонно уменьшается с ростом давления. Это полностью согласуется с данными работ [9,11,12,61].

Таким образом, предложенная модель устраняет противоречие между данными разных авторов, у которых наблюдаются противоположные зависимости среднемассовых размеров агломератов от давления. В частности, при прочих постоянных условиях, изменение показателя степени ν в законе скорости горения (например, за счет ввода катализаторов или изменения дисперсности частиц ПХА) может привести к изменению характера зависимости среднемассового размера агломератов от давления на противоположный.

Предложенная модель позволяет также объяснить отсутствие зависимости среднемассового диаметра агломератов от давления, которое наблюдается для одних ГКС в области высоких давлений, а для других – в области низких давлений [12,61].

Как следует из рис.3.20 с увеличением D_a среднемассовый диаметр агломератов асимптотически стремится к некоторому постоянному значению. Это означает, что для ГКС, имеющих $n_p > 0$, среднемассовый диаметр агломератов D_{43}^a стремится к постоянному значению с ростом давления, а для ГКС, имеющих $n_p < 0$, зависимость $D_{43}^a(p)$, напротив, имеет «полочку» в области низких давлений.

Соотношение (3.71) позволяет установить зависимость среднемассового диаметра агломератов от скорости горения при прочих постоянных условиях. Эта зависимость также является степенной

$$D_a \sim u^{-n_u} \quad (3.80)$$

где

$$n_u = \frac{2 - \alpha}{2 - \alpha - \varepsilon} \quad (3.81)$$

Если $n_u > 0$ среднемассовый размер агломератов уменьшается с ростом скорости горения ГКС. Это находится в полном соответствии с имеющимися экспериментальными данными [35,115] и позволяет наложить ограничение на показатель ε : $\varepsilon < 2 - \alpha$, т.к. $\alpha < 2$. Для широкого класса законов аэродинамического сопротивления $0.5 < \alpha < 1$ и соответственно $\varepsilon < 1 \dots 1.5$ (см. рис.3.17).

Таким образом, рассматриваемая уточненная модель отрыва агломератов, в отличие от чисто столкновительного механизма (см. разделы 3.3, 3.4), позволяет естественным образом объяснить наблюдаемые зависимости среднемассового размера агломерата от давления и скорости горения.

ВЫВОДЫ

1. Разработана статистическая теория агломерации алюминия при горении металлизированных ГКС, учитывающая статистическую структуру ГКС и случайный характер процессов, происходящих на ее поверхности горения. Выведены основные уравнения, описывающие процесс агломерации алюминия. Показано, что эти уравнения аналогичны уравнению Больцмана в кинетической теории газов.
2. Выявлена роль внутренней структуры ГКС в процессе агломерации алюминия. Показано, что при прохождении тепловой волны по к-фазе ГКС происходит спекание контактирующих частиц алюминия их плавление и слияние в каплю – субагломерат. Предложена модель и проведены расчеты этого процесса методом вязкой суспензии. Установлены зависимости размеров субагломератов от концентрации и размеров частиц алюминия в ГКС.
3. Получены аналитические решения уравнений агломерации для монодисперсного исходного порошка алюминия и для порошка, состоящего из нескольких дискретных фракций.
4. Установлены статистические условия отрыва агломерата от поверхности горения, учитывающие статистическую структуру поверхности горения, а также условия обтекания агломерата продуктами сгорания и его адгезию с элементами поверхностного слоя ГКС. Показано, что зависимости среднемассовых размеров агломератов от скорости горения ГКС и давления являются степенными, при этом показатели степени зависят от структуры приповерхностного слоя ГКС, а также от концентрации и размеров исходных частиц алюминия в ГКС.
5. Разработан метод прямого статистического моделирования процесса агломерации алюминия, в основе которого лежит метод Монте-Карло. Проведены параметрические исследования процесса агломерации методом Монте-

Карло и установлены зависимости среднемассового размера агломератов от среднемассового размера частиц ПХА, от скорости горения ГКС и давления. Показано, что распределение агломератов по размерам является многомодальным, что согласуется с известными экспериментальными данными. Проведено сравнение результатов моделирования с известными экспериментальными данными, которое показало, что разработанная теория правильно (и качественно и количественно) описывают основные закономерности агломерации алюминия при горении ГКС.

4. НЕСТАЦИОНАРНОЕ ГОРЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ

Введение

Как известно [96], наиболее трудные для моделирования нестационарного горения ГКС случаи соответствуют условиям $d \sim l_g$ и $d \gg l_g$, где d – средний диаметр дисперсного компонента (ПХА); l_g – высота газового пламени над поверхностью горения компонентов. Во втором случае размеры компонентов существенно превышают высоту газового пламени над ними и горение каждого компонента можно рассматривать в квазиодномерной постановке. Предельным случаем таких ГКС являются слоевые конденсированные системы, состоящие из слоев различных компонентов. Как будет показано в этой главе, нестационарное горение слоевых конденсированных систем не только качественно, но и количественно соответствует нестационарному горению ГКС с дисперсными компонентами. По этой причине представляет интерес рассмотреть сначала нестационарное горение слоевых конденсированных систем.

4.1. Нестационарное горение слоевых конденсированных систем

Слоевые конденсированные системы или сэндвичи являются простейшей моделью ГКС и широко используются для исследования (как теоретического, так и экспериментального) стационарного горения ГКС [20,51,182,183]. Благодаря регулярной структуре, которую можно контролировать, СКС позволяют моделировать различные режимы взаимодействия компонентов в процессе горения ГКС.

Закономерности горения компонентов, установленные при исследовании СКС, позволили глубже понять основные закономерности стационарного горе-

ния реальных ГКС. Можно ожидать, что исследование нестационарного горения СКС (как теоретическое, так и экспериментальное) позволит установить роль гетерогенности и взаимного влияния компонентов при нестационарном горении ГКС.

В настоящей работе рассматриваются СКС, состоящие из параллельных слоев гомогенных конденсированных систем, способных к самостоятельному горению.

Для теоретического анализа рассмотрим две основные схемы СКС, показанные на рис.4.1a,b.

Горение компонентов в схеме рис.4.1a происходит одновременно (параллельная схема горения компонентов), а в схеме рис.4.1b – последовательно. Очевидно, схема рис.4.1b тесно связана с эстафетными моделями горения ГКС [19,43,141,170].

Похожие схемы ГКС применительно к нестационарному горению качественно рассматривались в работе [114].

Схема рис.4.1a является традиционной схемой СКС и позволяет моделировать химическое и тепловое взаимодействие компонентов через диффузионное газовое пламя, а также взаимодействие компонентов на поверхности горения за счет разности их скоростей горения и связанное с этим изменение поверхности горения компонентов. Эта схема учитывает одновременный вклад каждого компонента в мгновенную массовую скорость горения СКС. Схема рис.4.1b позволяет моделировать тепловое взаимодействие компонентов через к-фазу, связанное с перестройкой прогретого слоя при распространении тепловой волны по слоям с разными теплофизическими характеристиками и передачей горения от одного компонента другому через к-фазу.

Рассмотренные модели могут быть применены к ГКС с дисперсными компонентами. Рис.4.1c иллюстрирует горение ГКС с дисперсными компонентами по схеме рис.4.1a, рис.4.1d – по схеме рис.4.1b. Можно сказать, что горение реальных ГКС описывается некоторой комбинацией схем, показанных на

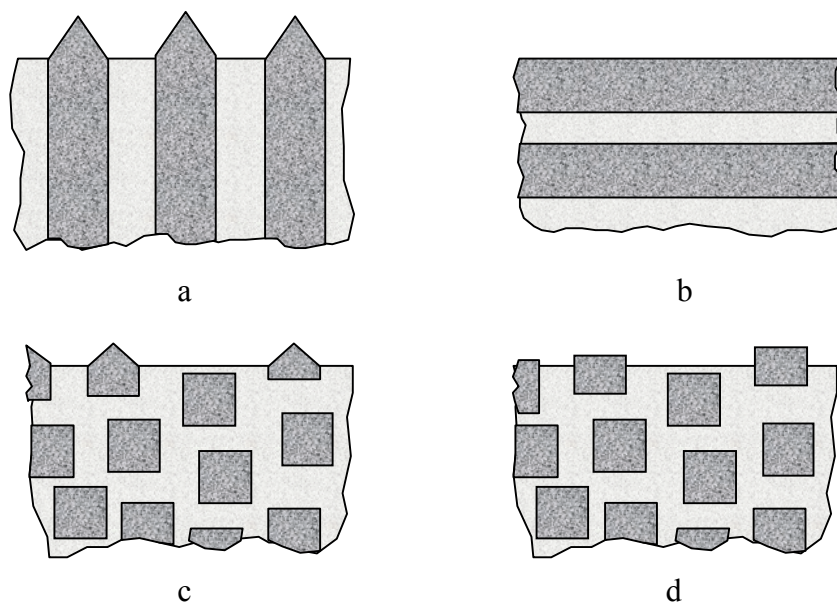


Рис.4.1. Схемы ГКС для моделирования нестационарного горения:
 а,б – слоевые конденсированные системы с параллельным (а) и последовательным (б) горением компонентов; с,д – с дисперсным наполнителем, случайным образом распределенным в объеме ГКС.

рис.4.1a,b.

4.1.1. Параллельное горение компонентов

В этом разделе рассмотрим параллельное горение компонентов СКС (рис.4.1a) в предположении, что их взаимодействием через диффузионное пламя можно пренебречь. В этом случае нестационарное горение компонентов связано с их собственным пламенем, которое считается квазистационарным, и с нестационарным прогретым слоем к-фазы каждого компонента как монотоплива [55,96]. Таким образом, будет рассмотрено взаимодействие поверхностей горения компонентов, связанное с подгаром медленногорящего компонента. Для сферических частиц ПХА равномерно (в статистическом смысле) распределенных по объему ГКС, аналогичная задача решалась в работах [45,107].

4.1.1.1. Функции отклика

Рассмотрим предварительно горение слоя медленногорящего компонента СКС в окружении быстрогорящего компонента.

В дальнейшем считается, что поверхность горения быстрогорящего компонента во все моменты времени остается плоской и постоянной, а поверхность горения медленногорящего компонента принимает форму клина, выступающего над поверхностью горения быстрогорящего компонента. Отметим, что в упрощенной постановке задача о горении клина рассматривалась в работе [25].

Будем считать, что скорости горения компонентов $u_i(t)$ ($i=1,2$) постоянны по всей поверхности горения компонентов и могут изменяться только по времени. В дальнейшем для определенности считается, что $i=1$ соответствует быстрогорящему компоненту; $i=2$ –медленногорящему, таким образом, отношения линейных скоростей горения компонентов в стационарных условиях удовле-

творяет неравенству $\delta = u_2^0 / u_1^0 < 1$.

Введем систему отсчета, связанную с поверхностью горения быстрогорящего компонента: ось x направлена вдоль плоской поверхности горения быстрогорящего компонента, ось y – вдоль оси симметрии слоя медленногорящего компонента.

Уравнение эволюции поверхности горения клина при сделанных допущениях имеет вид

$$\partial y / \partial t = u_1(t) - u_2(t) \sqrt{1 + (\partial y / \partial x)^2} \quad (4.1)$$

с граничным и начальным условиями $y(a/2, t) = 0$; $y(x, 0) = y_{in}(x)$, где a – ширина слоя медленногорящего компонента.

В стационарных условиях, которым соответствуют скорости горения u_i^0 , поверхность клина описывается уравнением $y^0(x) = (a/2 - x) \sqrt{(1/\delta)^2 - 1}$ и имеет площадь $S^0 = a/\delta$.

При нестационарном процессе скорости горения компонентов будут $u_i(t) = u_i^0 + \Delta u_i(t)$, при этом поверхность клина может быть представлена в виде $y(x, t) = y^0(x) + \Delta y(x, t)$.

В линейном приближении уравнение (4.1) принимает вид

$$\partial \Delta y / \partial t - u_2^0 \sqrt{1 - \delta^2} \partial \Delta y / \partial x = \Delta u_1(t) - \Delta u_2(t) / \delta \quad (4.2)$$

Решение уравнения (4.2) с граничным условием $\Delta y(a/2, t) = 0$ и нулевым начальным условием имеет вид

$$\Delta y(x, t) = \int_{t+(x-a/2)/V_0}^t (\Delta u_1(t) - \Delta u_2(t) / \delta) dt \quad (4.3)$$

где $V_0 = u_2^0 \sqrt{1 - \delta^2}$.

Легко показать, что в рассматриваемом приближении отклонение площади поверхности горения клина от стационарного значения равно

$$\Delta S(t) = S(t) - S^0 = 2\sqrt{1 - \delta^2} \int_{t-a/2V_0}^t (\Delta u_1(t) - \Delta u_2(t)/\delta) dt \quad (4.4)$$

Рассмотрим частный случай, когда горение происходит при гармонически меняющемся давлении:

$$\Delta p(t)/p^0 = \eta \exp(i\omega t) \quad (4.5)$$

Вводя функции отклика линейных скоростей горения компонентов

$$F_i(\omega) = \Delta u_i(t)/u_i^0 \eta \exp(i\omega t) \quad (4.6)$$

для функции отклика площади поверхности горения клина

$$F_S(\omega) = \Delta S_2(t)/S_2^0 \eta \exp(i\omega t) \quad (4.7)$$

с учетом соотношения (4.4), получим

$$F_S(\Omega) = \frac{1 - \exp(-i\Omega\tau_0)}{i\Omega\tau_0} [F_1(\Omega) - F_2(\varepsilon\Omega)] \quad (4.8)$$

где $\Omega = \omega\kappa_1/u_1^{02}$ - безразмерная частота; $\varepsilon = (\kappa_2/\kappa_1)\delta^{-2}$; κ_i - температуропроводность i -го компонента;

$$\tau_0 = a_0/2\delta\sqrt{1 - \delta^2} \quad (4.9)$$

$a_0 = au_1^0/\kappa_1$ - безразмерная толщина слоя медленногорящего компонента.

Соотношение (4.8) записано в безразмерном виде, который будет использоваться в дальнейшем анализе модели. Если горение индивидуальных компонентов рассматривается в рамках модели нестационарного горения [55,96], зависимости $F_i(\Omega)$ хорошо известны и имеют простой вид.

Для рассматриваемой модели в линейном приближении выражение (4.8) является точным. Отметим, что соотношение типа (4.8) получено в работе [45] при ряде упрощающих допущений для ГКС с частицами ПХА сферической формы, случайно распределенными в объеме смеси. В работе [107] показано, что функция отклика поверхности горения медленногорящих компонентов в общем случае должна иметь структуру (4.8), в которой коэффициент перед квадратной скобкой зависит от модели процесса и формы частиц медленно-

рящего компонента.

Из зависимости (4.8) следует, что изменения поверхности горения медленнотгорящего компонента будут заметны только для процессов, в которых характерная частота изменения параметров меньше или порядка $1/\tau_0$. Быстрые процессы, для которых $\Omega\tau_0 \gg 1$, не будут оказывать заметного влияния на поверхность горения и для таких процессов она может быть принята постоянной, равной значению при стационарном горении. Этот же вывод следует из анализа модели нестационарного выгорания сферических частиц в составе гетерогенных конденсированных смесей [45].

Известно [20,51,182,183], что в определенных условиях при горении реальных СКС скорость горения на границе раздела компонентов выше, чем скорость горения каждого из компонентов в составе СКС. Этот эффект проявляется тем сильнее, чем толще слой связующего [183], и приводит к появлению лидирующей точки на поверхности горения, которая вызывает подгар компонентов, в результате чего их поверхности горения принимают клиновидную форму. В таких случаях при нестационарном горении происходит изменение поверхностей горения обоих компонентов. Очевидно, в этом случае, функция отклика площади поверхности горения j -го компонента определяется соотношениями, аналогичными (4.8):

$$F_{Sj}(\Omega) = \frac{1 - \exp(-i\Omega\tau_{0j})}{i\Omega\tau_{0j}} [F_L(\Omega) - F_j(\varepsilon\Omega)]$$

где $\tau_{0j} = a_{0j}/2\delta_j\sqrt{1-\delta_j^2}$; $\delta_j = u_j^0/u_L^0$; u_L и $F_L(\Omega)$ - скорость лидирующей точки и ее функция отклика; a_{0j} - безразмерная толщина слоя j -го компонента.

Для относительно тонких слоев связующего скорость лидирующей точки приближается к скорости горения связующего $u_1^0 \approx u_L^0$ [183]. При этом, искажения, вносимые лидирующей точкой в форму поверхности горения связующего незначительны и ее изменением, с достаточной точностью, можно пренебречь. В предельном случае, когда скорость лидирующей точки равна скорости горения

быстрогорящего компонента, приведенные выше соотношения переходят в соотношения (4.8), (4.9).

Мгновенная массовая скорость горения СКС определяется соотношением

$$m(t) = \rho_1 S_1(t) u_1(t) + \rho_2 S_2(t) u_2(t)$$

где ρ_i - плотность i -го компонента; $S_i(t)$ - мгновенная площадь поверхности горения i -го компонента, приходящаяся на единицу площади поперечного сечения СКС.

Стационарное значение массовой скорости горения СКС равно $m^0 = \rho_1 S_1^0 u_1^0 + \rho_2 S_2^0 u_2^0 = \rho_p u_1^0$, где $\rho_p = (1 - \zeta_v) \rho_1 + \zeta_v \rho_2$ - плотность СКС, ζ_v - объемная доля медленногорящего компонента в СКС. Массовая доля медленногорящего компонента в СКС ζ может быть найдена из определения стационарной массовой скорости горения: $\zeta = (\rho_2 / \rho_p) S_2^0 \delta = 1 - (\rho_1 / \rho_p) S_1^0$.

Введем отклонение параметров от стационарных значений S_i^0, u_i^0 .

Отклонение мгновенной массовой скорости горения СКС от стационарного значения в линейном приближении определяется соотношением

$$\Delta m(t) = \rho_1 S_1^0 u_1^0 (\Delta u_1(t) / u_1^0 + \Delta S_1(t) / S_1^0) + \rho_2 S_2^0 u_2^0 (\Delta u_2(t) / u_2^0 + \Delta S_2(t) / S_2^0)$$

которое с учетом сказанного выше может быть записано в виде

$$\Delta m(t) / m^0 = (1 - \zeta) (\Delta u_1(t) / u_1^0 + \Delta S_1(t) / S_1^0) + \zeta (\Delta u_2(t) / u_2^0 + \Delta S_2(t) / S_2^0) \quad (4.10)$$

где $\Delta S_i(t)$ - отклонение площади поверхности горения i -го компонента от ее стационарного значения.

Из соотношения (4.10) для функции отклика массовой скорости горения СКС

$$F_m(\omega) = \Delta m(t) / m^0 \eta \exp(i\omega t) \quad (4.11)$$

получим

$$F_m(\omega) = (1 - \zeta) [F_1(\omega) + F_{S1}(\omega)] + \zeta [F_2(\omega) + F_{S2}(\omega)] \quad (4.12)$$

Соотношение (4.12) является достаточно общим и не зависит от конкретной модели горения СКС и ее компонентов.

Для рассматриваемой модели, в которой площадь поверхности горения быстрогорящего компонента постоянна в течение всего процесса, т.е. $\Delta S_1(t) = 0$, функция (4.12) принимает более простой вид

$$F_m(\Omega) = (1 - \zeta)F_1(\Omega) + \zeta[F_2(\varepsilon\Omega) + F_S(\Omega)] \quad (4.13)$$

В частности, для рассматриваемой модели СКС с параллельным горением компонентов и подгаром медленногорящего компонента, функция отклика $F_S(\Omega)$ определяется выражением (4.8).

4.1.1.2. Результаты моделирования

Рассмотрим некоторые результаты численного моделирования нестационарного горения СКС с параллельным горением компонентов (рис.4.1а), при переменном давлении.

Предварительно сделаем ряд замечаний относительно метода моделирования процесса горения СКС при переменном давлении. При гармоническом изменении давления (4.5), процесс описывается функцией отклика соответствующего параметра, в частности, для рассматриваемой модели такими функциями отклика являются $F_S(\Omega)$ (8), $F_m(\Omega)$ (13) и $F_i(\Omega)$ [55,96]. Несколько сложнее моделировать процесс при ступенчатом изменении давления. В некоторых случаях удастся найти аналитические зависимости параметров процесса от времени, которые, обычно, имеют вид интегральных соотношений. Для более сложных моделей процесса горения СКС эти зависимости достаточно громоздки и малоэффективны. В настоящей работе используется метод Фурье-разложения, который допускает простую численную реализацию и применим для моделирования нестационарного горения при ступенчатом изменении давления в линейном приближении.

Как известно, «единичная» периодическая функция

$$\{ f_1(\tau) = f_1(\tau + L), f_1(\tau) = 1 \text{ при } |\tau| < L_0/2 \text{ и } f_1(\tau) = 0 \text{ при } L_0/2 < |\tau| < L - L_0/2 \}$$

может быть представлена рядом Фурье

$$f_1(\tau) = L_0/L + (2/\pi) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n) \sin(\Omega_n L_0/2) \cos(\Omega_n \tau) \quad (4.14)$$

где $\Omega_n = n 2\pi/L$.

Ступенчатое изменение давления можно представить в виде $\Delta p(\tau) = f_1(\tau) \Delta p_m$, где Δp_m - «высота ступеньки». При достаточно больших значениях параметров L, L_0 разные участки этой функции могут моделировать скачкообразное повышение или падение давления. Пусть некоторый параметр Y процесса имеет функцию отклика $F(\Omega)$ на периодическое изменение давления, определенную соотношениями, аналогичными соотношениям (4.6), (4.7), (4.11). Тогда, в соответствии с определением функции отклика, изменение этого параметра по времени при ступенчатом изменении давления описывается рядом

$$\begin{aligned} \Delta Y(\tau)/\Delta p_m = & (L_0/L) F_r(0) + \\ & (2/\pi) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n) [F^r(\Omega_n) \cos(\Omega_n \tau) - F^i(\Omega_n) \sin(\Omega_n \tau)] \sin(\Omega_n L_0/2) \end{aligned} \quad (4.15)$$

где $F^r(\Omega) = \text{Re } F(\Omega)$; $F^i(\Omega) = \text{Im } F(\Omega)$. Для действительных параметров, описывающих процесс горения, $\lim_{\Omega \rightarrow \infty} F^r(\Omega) = F(\infty) < \infty$; $\lim_{\Omega \rightarrow \infty} F^i(\Omega) = 0$ и всегда можно указать такое число N , что функция $F(\Omega_N)$ с заданной точностью приближается к значению $F(\infty)$. Недостатком ряда (4.15) является его медленная сходимость, что затрудняет применение формулы (4.15) при проведении расчетов.

Перепишем ряд (4.15) с учетом (4.14) в виде

$$\begin{aligned} \Delta Y(\tau)/\Delta p_m = & F^r(\Omega_N) f_1(\tau) + (L_0/L) [F_r(0) - F^r(\Omega_N)] + \\ & (2/\pi) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n) [(F^r(\Omega_n) - F^r(\Omega_N)) \cos(\Omega_n \tau) - F^i(\Omega_n) \sin(\Omega_n \tau)] \sin(\Omega_n L_0/2) \end{aligned} \quad (4.16)$$

Такая запись функции (4.15) существенно повышает сходимость ряда и обеспечивает приемлемую точность представления функции при конечном числе членов ряда. Это позволяет при вычислениях использовать галеркинское

приближение функции (4.16):

$$\Delta Y(\tau)/\Delta p_m = F^r(\Omega_N)f_1(\tau) + (L_0/L)\left[F_r(0) - F^r(\Omega_N)\right] + \\ (2/\pi)\sum_{n=1}^N(1/n)\left[\left(F^r(\Omega_n) - F^r(\Omega_N)\right)\cos(\Omega_n\tau) - F^i(\Omega_n)\sin(\Omega_n\tau)\right]\sin(\Omega_n L_0/2) \quad (4.17)$$

Для тестирования формулы (4.17) проводился расчет скорости нестационарного горения гомогенной конденсированной системы при ступенчатом изменении давления, результаты которого сравнивались с точным решением [55,96] для разных параметров системы. Расчеты показали, что, например, при $N=2000$ расхождение с точным решением не превышает сотых долей процента во всей области определения функции.

Для рассматриваемой модели СКС нестационарное горение компонентов характеризуется четырьмя параметрами (ν_i, k_i, r_i, μ_i) , а функции отклика их линейных скоростей горения имеют вид [55,96]

$$F_j(\Omega) = \frac{\nu_j + z_1\delta_j}{1 - k_j + z_1\left[r_j - (ik_j/\Omega)\right]}; \quad z_1 = -1/2 + \sqrt{1/4 + i\Omega} \quad (4.18) \\ \delta_j = \nu_j r_j - \mu_j k_j; \quad j=1,2; \quad i = \sqrt{-1}$$

Из соотношений (4.8), (4.13), (4.18) следуют предельные значения функции отклика массовой скорости горения СКС с параллельным горением компонентов:

$$\lim_{\Omega \rightarrow 0} F_m(\Omega) = \nu_1; \quad \lim_{\Omega \rightarrow \infty} F_m(\Omega) = (1 - \zeta)(\nu_1 - \mu_1 k_1/r_1) + \zeta(\nu_2 - \mu_2 k_2/r_2)$$

Наиболее сильно гетерогенная структура СКС при нестационарном горении проявляется в том случае, когда в качестве компонентов рассматриваются гомогенные системы с существенно отличающимися свойствами. Рассмотрим два компонента a и b , имеющие свойства $(\nu_a = 2/3, k_a = 1.5, r_a = 0.5, \mu_a = 1/6)$ и $(\nu_b = 2/3, k_b = 2.0, r_b = 0.4, \mu_b = 0)$. Нестационарное горение таких систем, как индивидуальных топлив, при ступенчатом изменении давления исследовано в работе [96]. Системы a и b при нестационарном горении ведут себя по-разному: переходной процесс при горении системы b сопровождается колебаниями с

частотой, равной собственной «частоте топлива», в то время как переходной процесс при горении системы a происходит без колебаний. Такой выбор компонентов позволяет проследить, как влияют свойства разных компонентов на нестационарное горение СКС в целом.

Рассмотрим три СКС, отличающиеся составом:

- СКС А содержит в качестве быстрогорящего компонента ($i=1$) конденсированную систему a , а в качестве медленногорящего ($i=2$) – систему b ;
- СКС В, наоборот, в качестве быстрогорящего компонента ($i=1$) содержит конденсированную систему b , а в качестве медленногорящего ($i=2$) – систему a ;
- СКС С содержит конденсированную систему a и в качестве быстрогорящего ($i=1$) и в качестве медленногорящего ($i=2$) компонента; при этом компоненты отличаются только величиной стационарной скорости горения ($\delta < 1$).

Все рассматриваемые СКС характеризуются следующими параметрами: $\zeta = 0.75; \delta = 0.7; \varepsilon = 2$.

На рис.4.2, 4.3 показаны действительные и мнимые части функций отклика массовой скорости горения рассматриваемых СКС в зависимости от безразмерной частоты для разных значений параметра τ_0 , характеризующего ширину слоя медленногорящего компонента.

Случай $\tau_0 = \infty$ соответствует постоянной поверхности горения медленногорящего компонента. Это связано с тем, что для относительно толстых слоев медленногорящего компонента его поверхность горения успевает реагировать только на очень медленные изменения давления, такие, что $\Omega \tau_0 < 1$ (см. (4.8)). В этом случае компоненты в составе СКС горят независимо и вклад каждого из них в нестационарную скорость горения СКС определяется их массовой долей: если большую массовую долю в СКС имеет компонент b , нестационарное горение СКС характеризуется наличием резонансной частоты $\Omega_r \approx 2$, соответствующей нестационарному горению компонента b как монотоплива, в против-

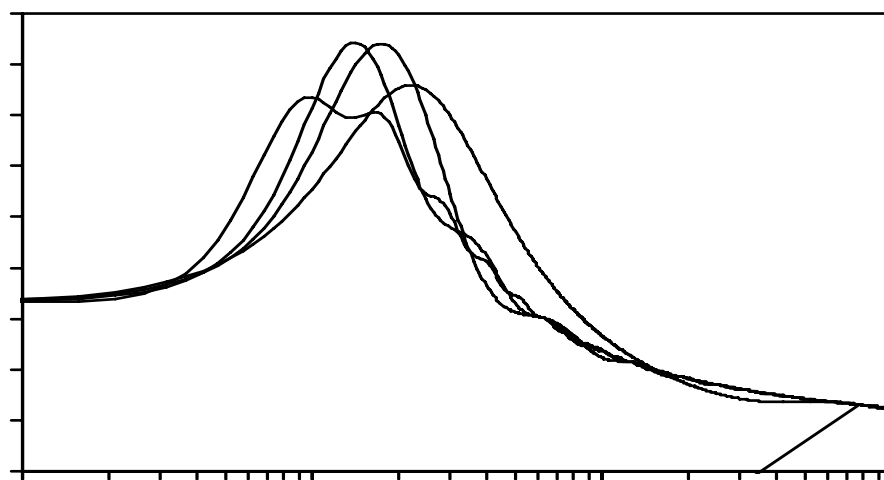
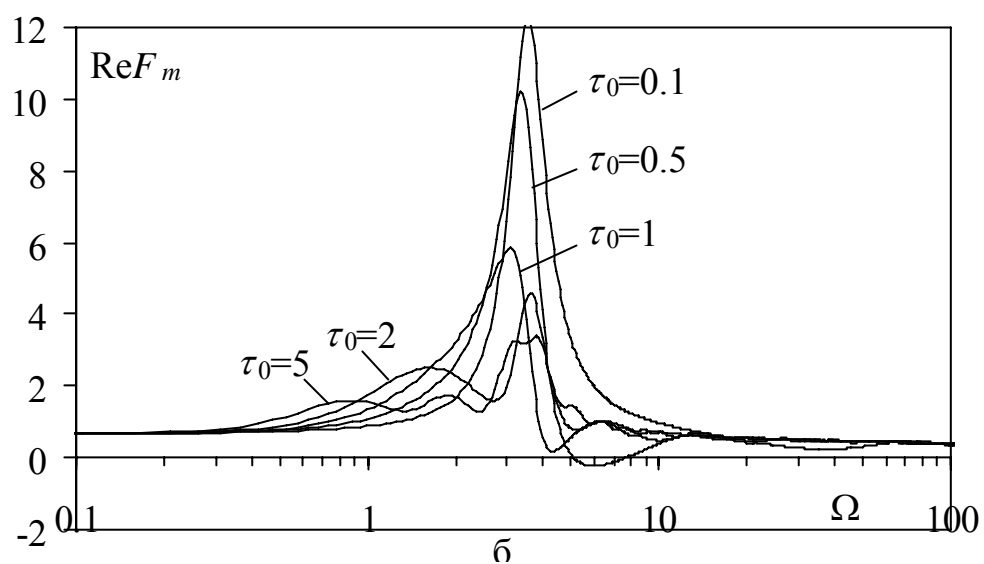
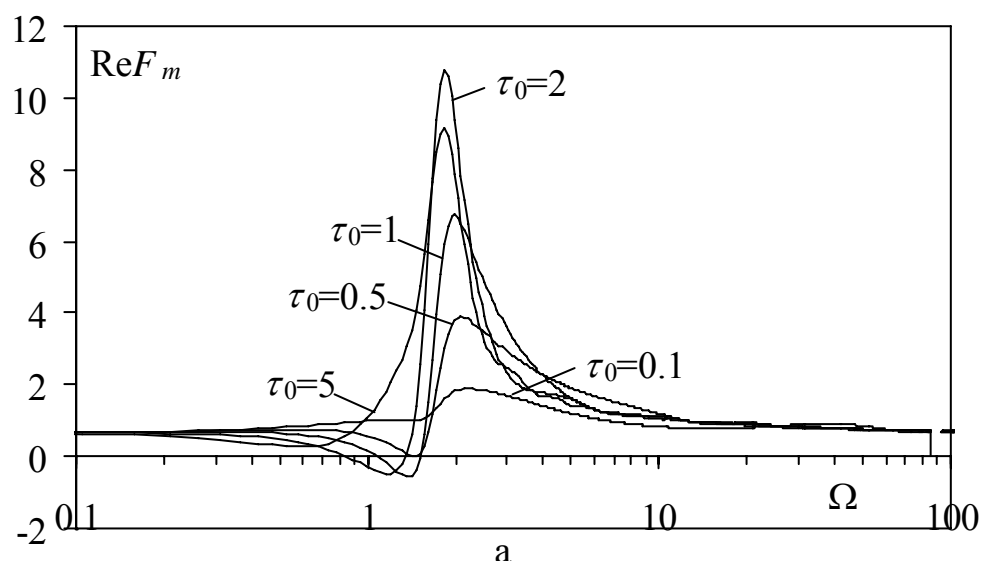


Рис.4.2. Действительная часть функции отклика массовой скорости горения СКС разного состава: а – СКС А; б – СКС В; в – СКС С.

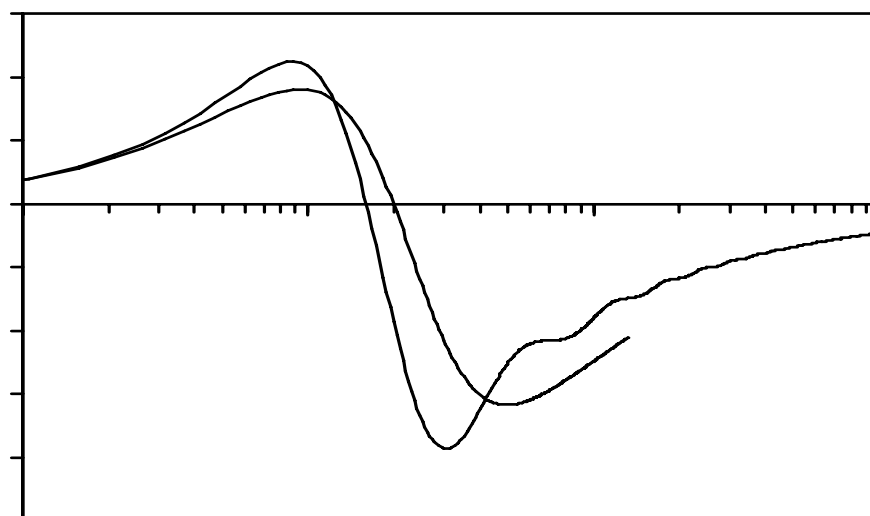
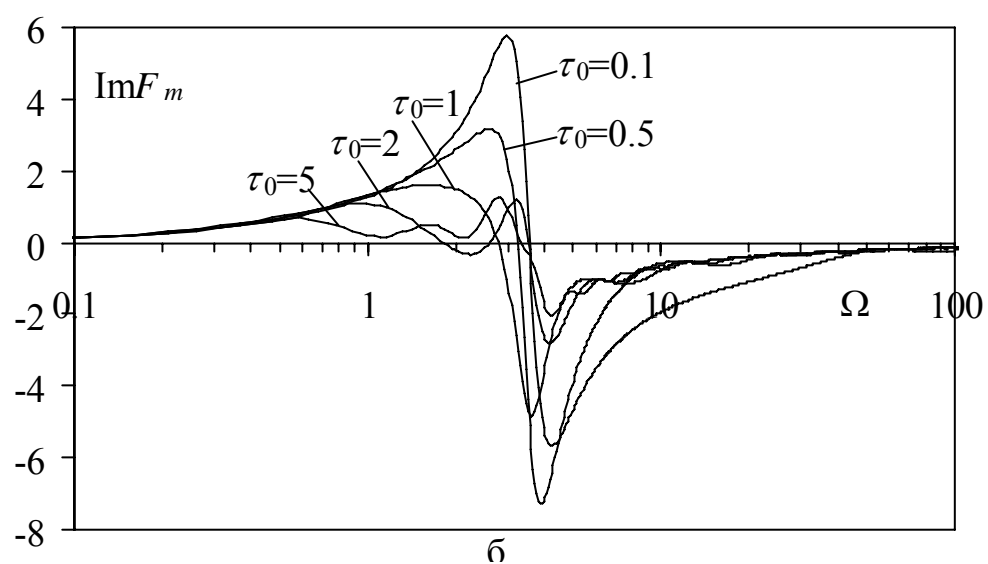
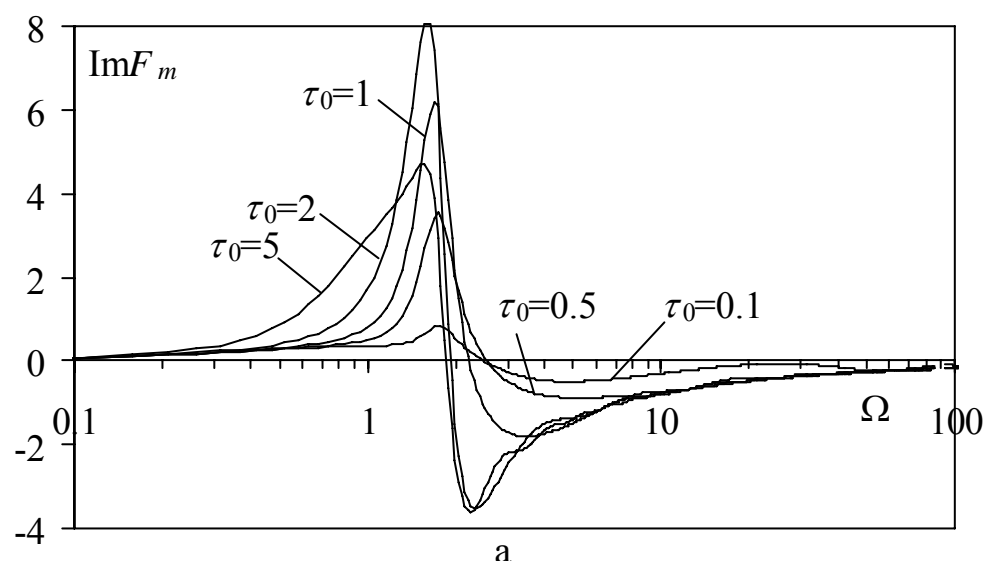


Рис.4.3. Мнимая часть функции отклика массовой скорости горения СКС разного состава: а – СКС А; б – СКС В; в – СКС С.

ном случае горение СКС не обладает резонансными свойствами, как и горение индивидуального компонента a .

Случай $\tau_0 = 0$, напротив, соответствует СКС с бесконечно тонкими слоями компонентов. В этом случае поверхность горения медленногорящего компонента мгновенно реагирует на изменения скоростей горения и нестационарное горение СКС в целом имеет тот же характер, что и нестационарное горение быстрогорящего компонента, как монотоплива.

Для конечных значений параметра τ_0 СКС А и В не имеют резонансных частот, хотя в области резонансной частоты компонента b наблюдается максимум действительной части функции отклика. С увеличением относительной толщины τ_0 слоя медленногорящего компонента этот максимум увеличивается для СКС А и уменьшается для СКС В. Отметим, что для СКС А наибольшее значение максимума действительной части функции отклика скорости горения достигается при $\tau_0 \approx 2$. Таким образом, изменение поверхности горения медленногорящего компонента в СКС А, связанное с его подгаром, играет роль демпфера и ослабляет резонансные свойства скорости горения этого компонента. Для СКС В изменение поверхности горения медленногорящего компонента, наоборот, приводит к некоторой дестабилизации процесса горения.

Для СКС С действительная часть функции отклика скорости горения имеет небольшой максимум, который практически не зависит от параметра τ_0 , что, очевидно, соответствует составу этой СКС.

Отметим, что изменение действительной и мнимой частей функций отклика $F_m(\Omega)$ массовой скорости горения всех рассмотренных СКС носит колебательный характер, причем, период колебаний тем больше, чем меньше значение параметра τ_0 . Такое поведение функции отклика не наблюдается при индивидуальном горении ни одного из рассмотренных компонентов и является особенностью их взаимодействия при горении в составе СКС.

Таким образом, смешение компонентов с разными характеристиками при-

водит к образованию СКС с некоторыми промежуточными свойствами.

Полученные результаты позволяют сделать важный вывод: если медленно-горящий компонент имеет склонность к резонансному горению, для стабилизации процесса горения СКС необходимо уменьшать его дисперсность; если же к резонансному горению имеет склонность быстрогорящий компонент, то стабилизации процесса горения будет способствовать применение толстых слоев (крупных частиц) медленногорящего компонента.

Отметим, однако, что этот вывод справедлив до тех пор, пока дисперсность компонента превышает толщину прогретого слоя. В противном случае необходимо рассматривать нестационарное горение квазигомогенной системы, которая может иметь свои резонансные частоты.

Строго говоря, одномерная модель нестационарного горения может применяться к отдельным компонентам в составе СКС только, если толщина прогретого слоя к-фазы компонента меньше ширины его слоя:

$$\tau_0 > 1/2\delta\sqrt{1-\delta^2}$$

В противном случае необходимо учитывать тепловое взаимодействие компонентов в к-фазе [107], которое будет рассмотрено ниже. Тем не менее, полученные результаты позволяют качественно описать эффекты нестационарного горения СКС, связанные с дисперсностью ее компонентов.

Рассмотрим переходной процесс при ступенчатом уменьшении давления для этих СКС.

Расчет нестационарной массовой скорости горения СКС при переходном процессе проводился по формуле (4.17). Результаты расчетов показаны на рис.4.4-4.8, где безразмерное время $\tau = tu_1^{02}/\kappa_1$.

Видно, что массовая скорость горения СКС всех типов переходит на новый уровень колебательным образом, однако, характер переходного процесса для разных СКС отличается.

Для СКС А с увеличением параметра τ_0 увеличивается амплитуда колеба-

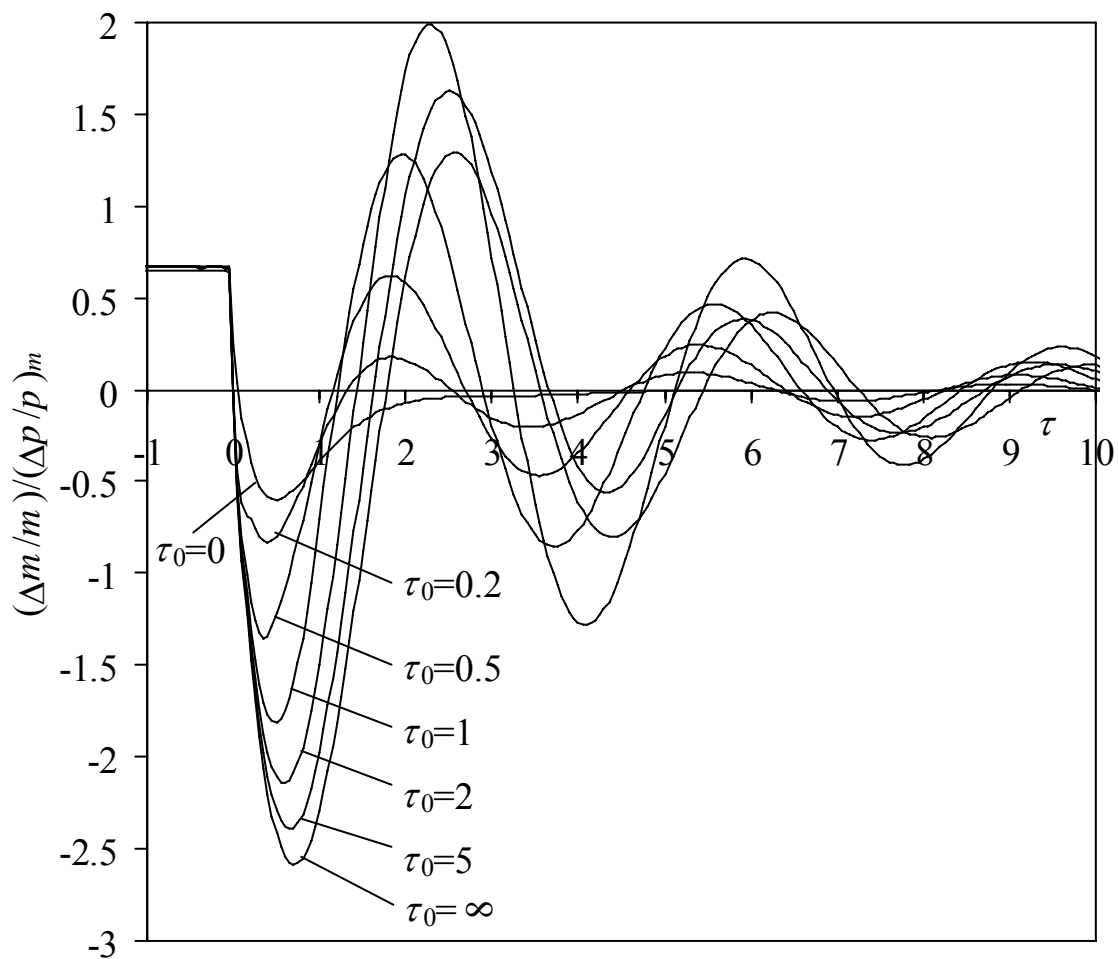


Рис.4.4. Изменение массовой скорости горения СКС А при ступенчатом изменении (уменьшении) давления для модели рис.4.1а

при $\zeta = 0.75; \delta = 0.7; \varepsilon = 2$ и разных значениях τ_0

($\nu_1 = 2/3; k_1 = 1.5; r_1 = 0.5; \mu_1 = 1/6; \nu_2 = 2/3; k_2 = 2.0; r_2 = 0.4; \mu_2 = 0$).

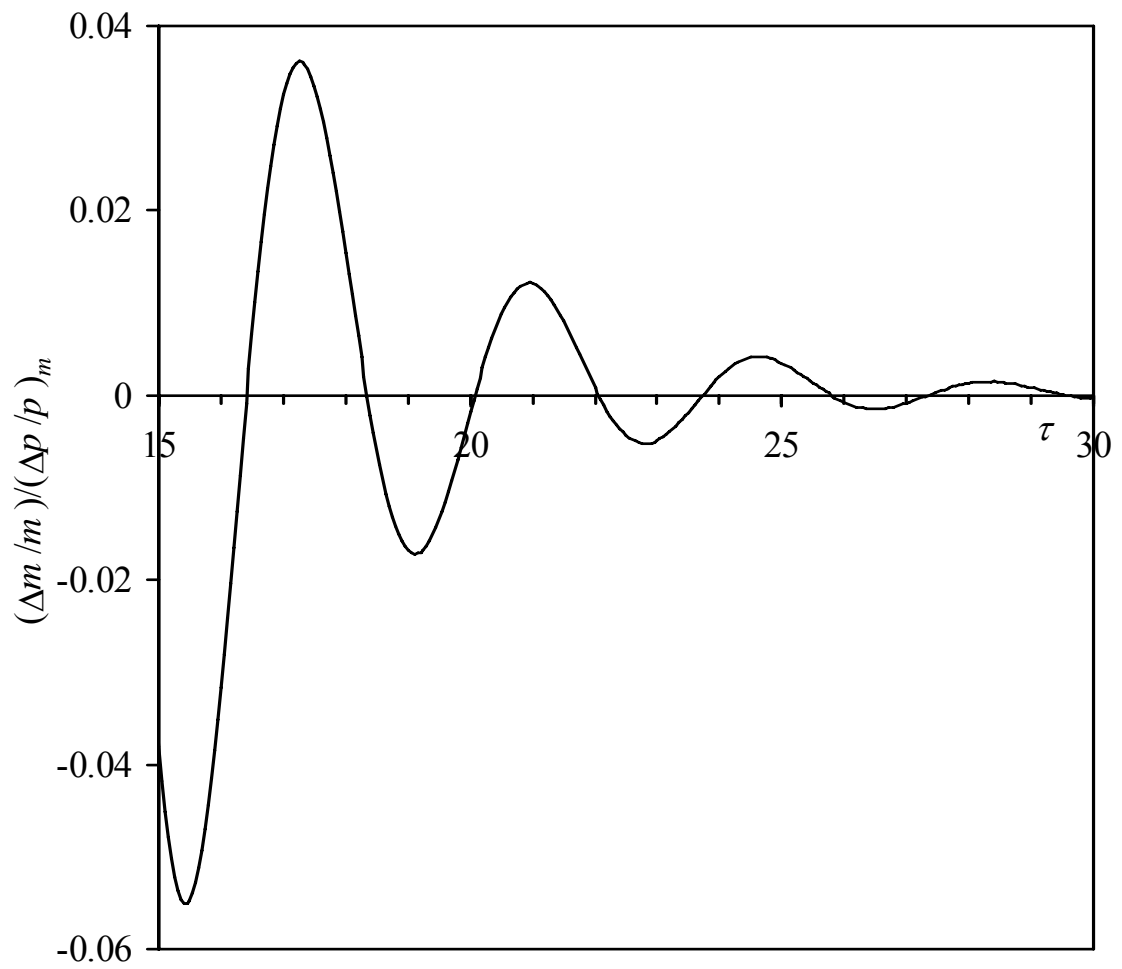


Рис.4.5. Асимптотическое поведение скорости горения СКС А при ступенчатом изменении (уменьшении) давления для модели рис.4.1а ($\zeta = 0.75; \delta = 0.7; \varepsilon = 2; \tau_0 = 10$).

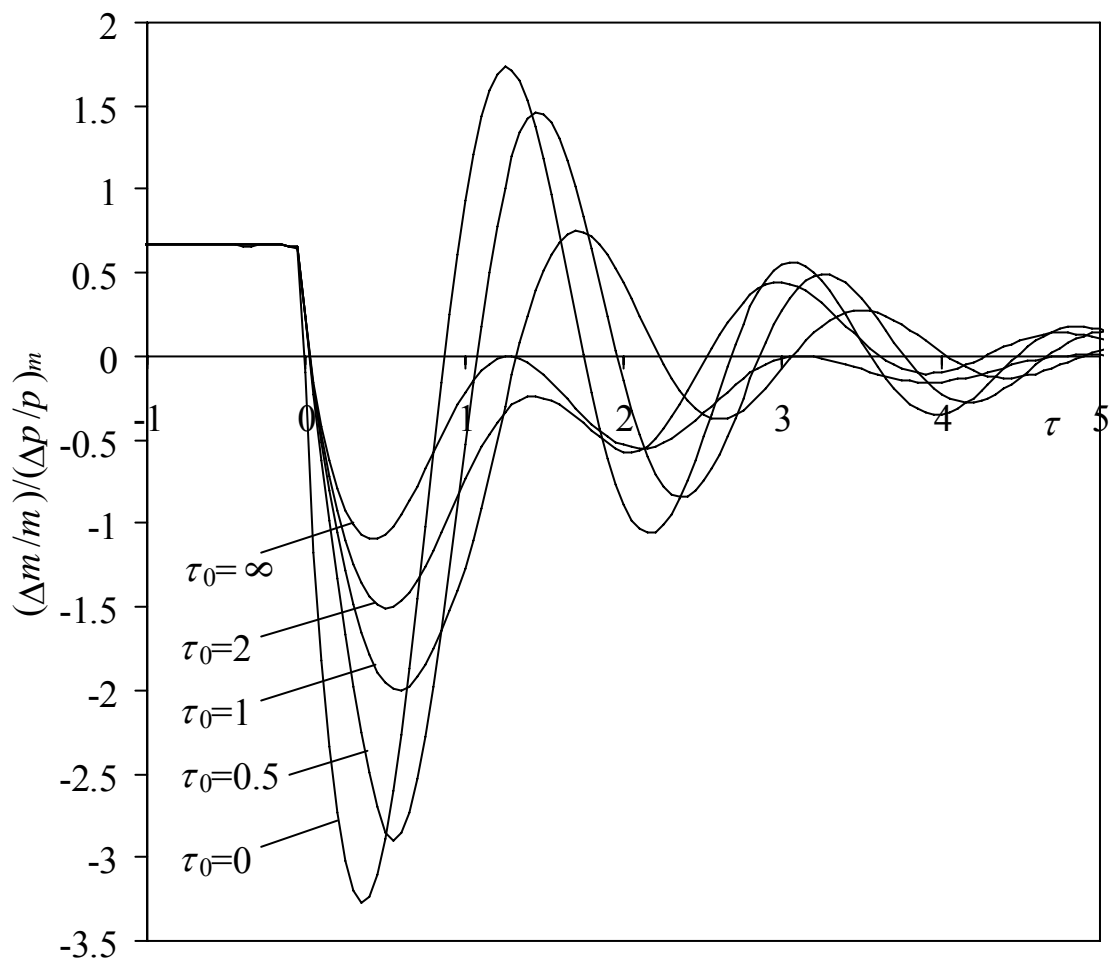


Рис.4.6. Изменение массовой скорости горения СКС В при ступенчатом изменении (уменьшении) давления для модели рис.4.1а при $\zeta = 0.75; \delta = 0.7; \varepsilon = 2$ и разных значениях τ_0 ($\nu_1 = 2/3; k_1 = 2.0; r_1 = 0.4; \mu_1 = 0; \nu_2 = 2/3; k_2 = 1.5; r_2 = 0.5; \mu_2 = 1/6$).

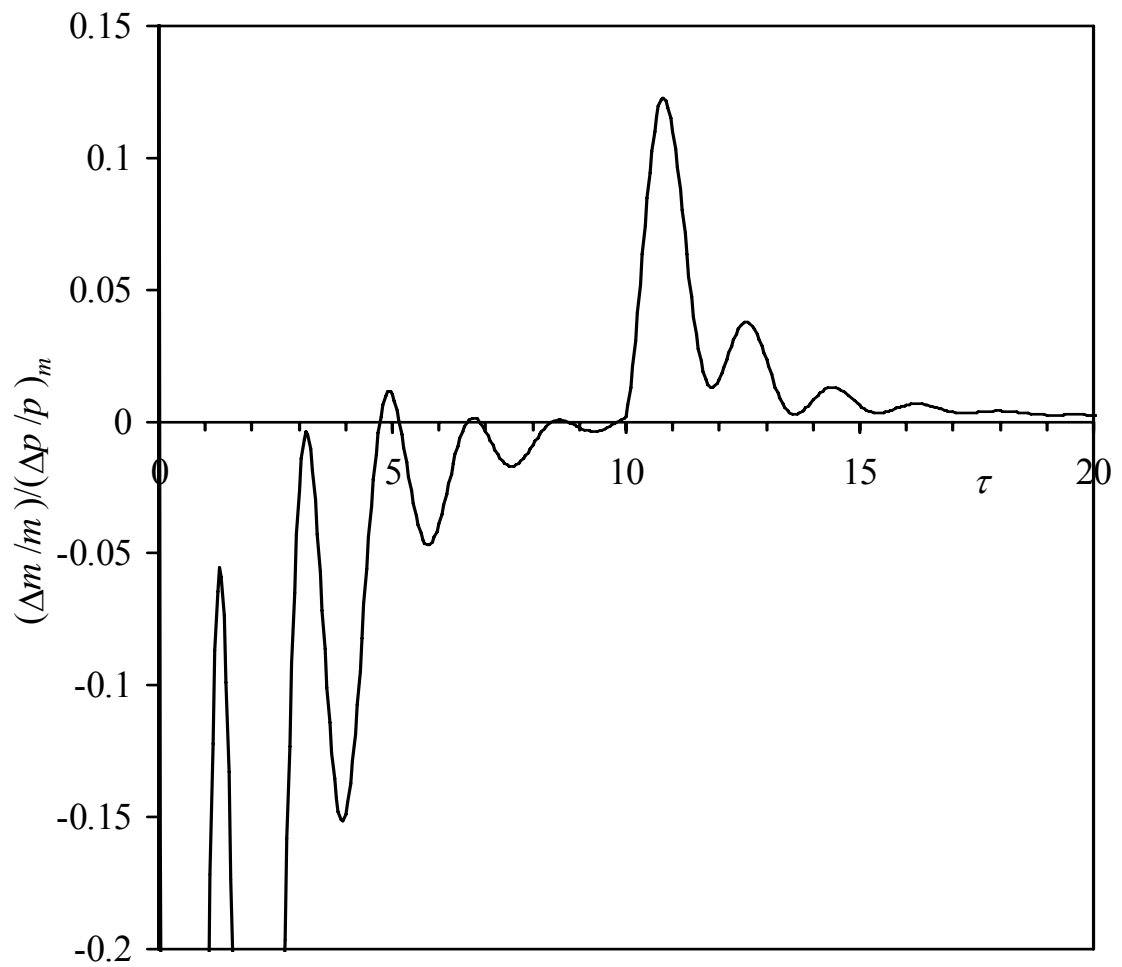


Рис.4.7. Асимптотическое поведение скорости горения СКС В
при ступенчатом изменении (уменьшении) давления для модели рис.4.1а
($\zeta = 0.75; \delta = 0.7; \varepsilon = 2; \tau_0 = 10$)

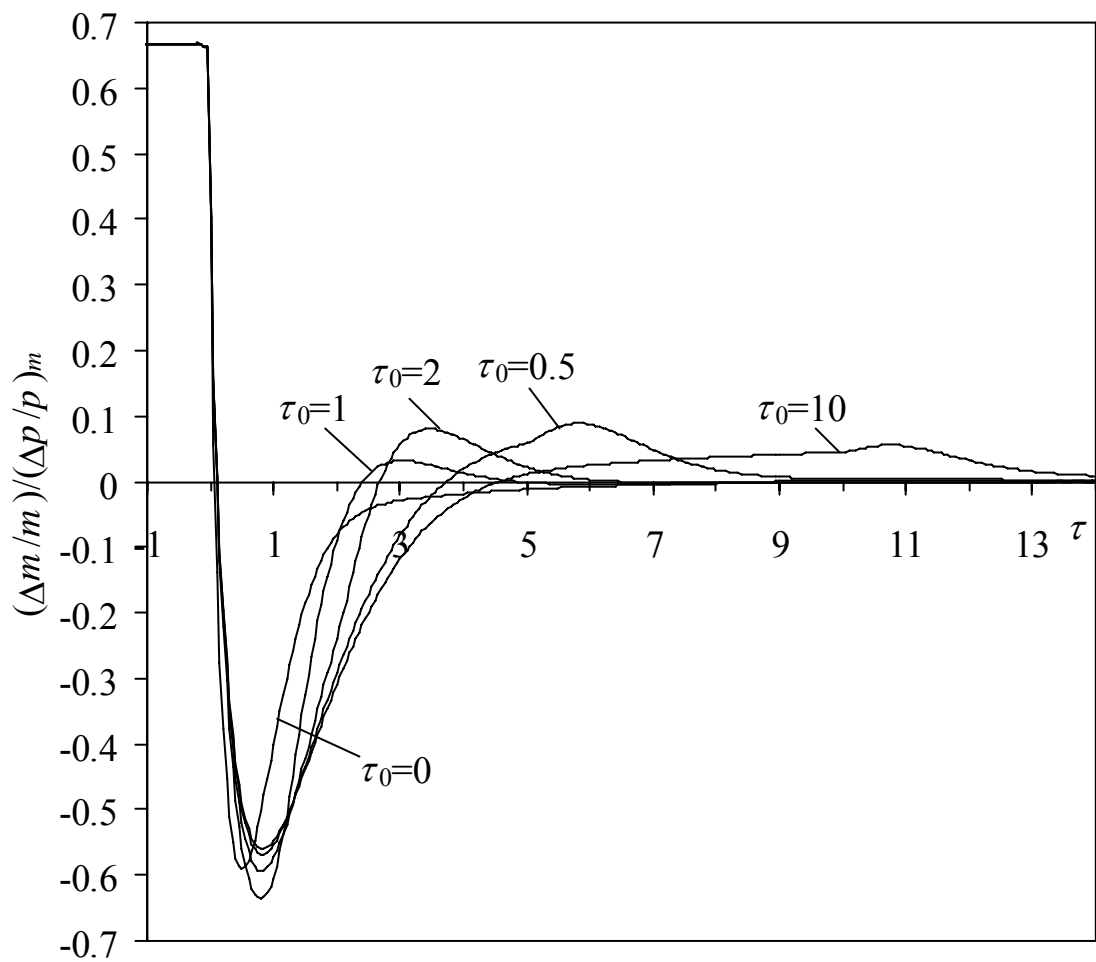


Рис.4.8. Изменение массовой скорости горения СКС С при ступенчатом изменении (уменьшении) давления для модели рис.4.1а при $\zeta = 0.75; \delta = 0.7; \varepsilon = 2$ и разных значениях τ_0 ($\nu_1 = \nu_2 = 2/3; k_1 = k_2 = 1.5; r_1 = r_2 = 0.5; \mu_1 = \mu_2 = 1/6$).

ний ее массовой скорости горения; при этом для $\tau_0=0$ скорость горения СКС А переходит на новый уровень асимптотически без колебаний, как при горения индивидуального компонента a .

Для СКС В, напротив, увеличение параметра τ_0 ведет к уменьшению амплитуды колебаний скорости горения, при этом, даже в предельном случае $\tau_0 = \infty$ переход скорости горения СКС В на новый уровень сопровождается затухающими колебаниями.

Для СКС С переход скорости горения на новый уровень сопровождается не более двумя колебаниями с последующим асимптотическим приближением к стационарному уровню, соответствующему конечному давлению; исключения составляют малые $\tau_0 \ll 1$, для которых переходной процесс близок к переходному процессу при горении индивидуальной системы a и происходит без колебаний.

Поведение нестационарной составляющей скорости горения СКС А и В связано с сочетанием существенно отличающихся свойств компонентов a и b в СКС и нестационарного изменения поверхности горения медленногорящего компонента.

На рис.4.5, 4.7 в мелком масштабе показано асимптотическое поведение скоростей горения, соответственно, СКС А и В для $\tau_0=10$. Изменение скорости горения СКС А при больших τ происходит в виде затухающих колебаний, при этом, для больших τ_0 декремент затухания убывает с ростом τ_0 . Для СКС В колебания скорости горения также затухают с ростом τ , однако, при $\tau=\tau_0$ происходит всплеск нестационарной составляющей скорости горения СКС и последующее ее затухание. Всплеск скорости горения СКС В при $\tau=\tau_0$ связан с изменением поверхности горения медленногорящего компонента к этому моменту времени. Эти зависимости показывают, что с увеличением толщины τ_0 медленногорящего компонента увеличивается время переходного процесса.

На рис.4.9 приведена зависимость длительности переходного процесса $\Delta\tau$

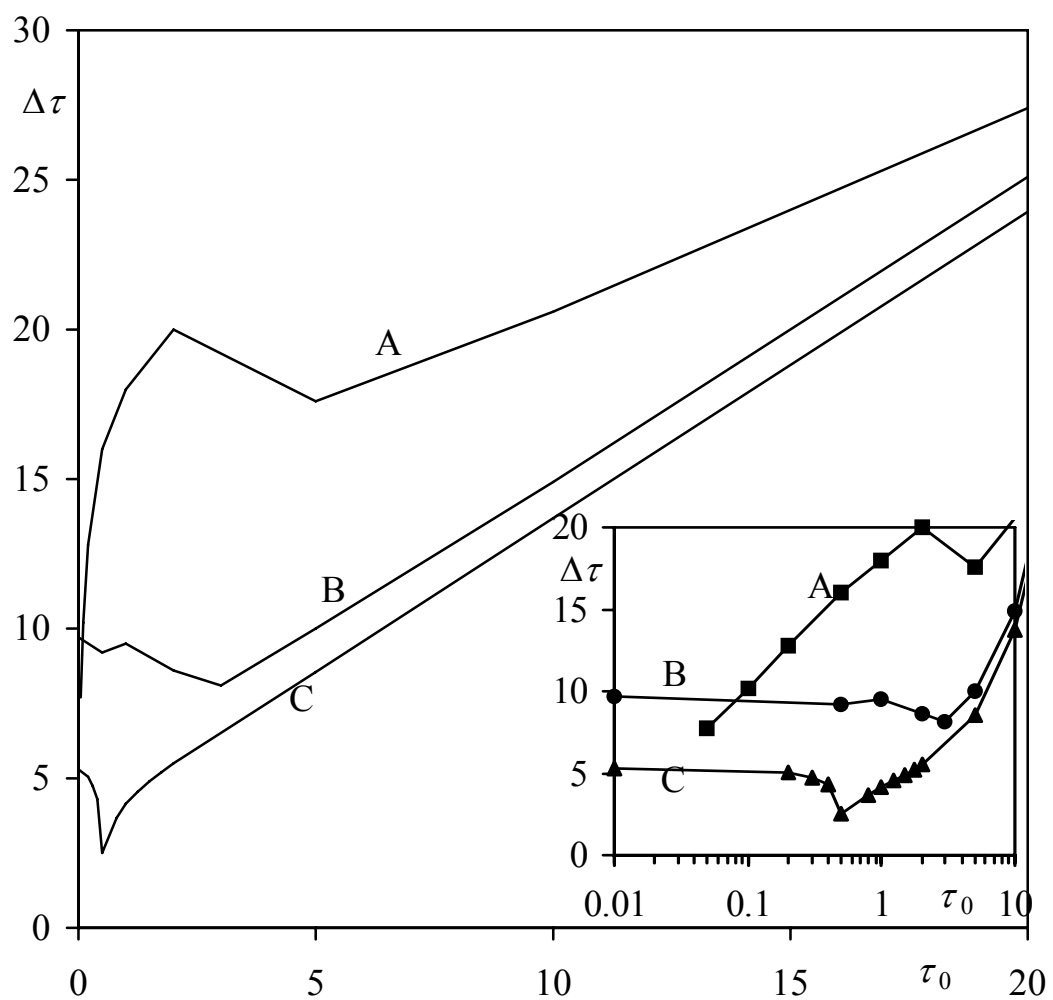


Рис.4.9. Зависимость от τ_0 длительности переходного процесса при скачкообразном падении давления для трех составов СКС (модель рис.4.1а)

от параметра τ_0 . Длительность переходного процесса определялась как время, за которое амплитуда функции $(\Delta m(\tau)/m)/(\Delta p/p)_m$ станет меньше величины 0.01.

При больших τ_0 наблюдается линейное увеличение длительности переходного процесса с увеличением τ_0 , причем, для СКС В и С коэффициент пропорциональности практически равен единице, что согласуется с экспериментальными данными работы [59]. Для СКС А коэффициент пропорциональности несколько меньше и равен 0.65.

В мелком масштабе на рис.4.9 показана зависимость $\Delta\tau(\tau_0)$ в полулогарифмических координатах. Видно, что для СКС В и С при малых τ_0 время $\Delta\tau$ слабо зависит от τ_0 , в то время, как для СКС А зависимость $\Delta\tau(\tau_0)$ близка к логарифмической. Особенности поведения СКС А по сравнению с СКС В и С связаны с большим содержанием в нем компонента b , склонного к резонансному горению и объясняются описанными выше особенностями поведения функций отклика скоростей горения рассмотренных СКС.

4.1.2. Последовательное горение компонентов

Рассмотрим другой предельный случай СКС, состоящих из параллельных слоев конденсированных систем, способных к самостоятельному горению.

В этом случае горение последовательно передается от одного компонента к другому. Считается, что как только фронт горения подходит к границе раздела компонентов, происходит мгновенное воспламенение нового компонента без периода индукции и последующее его нестационарное горение в соответствии с моделью [55,96], при этом, начальный профиль температуры в к-фазе нового компонента определяется горением предыдущих слоев сэндвича. Если компоненты имеют разные характеристики, происходит нестационарная перестройка скорости горения при переходе фронта горения через границу раздела компо-

нентов. Таким образом, даже в стационарных условиях (при постоянном давлении) горение таких СКС будет нестационарным, при этом должны наблюдаться значительные колебания мгновенной скорости горения.

Рассматриваемая здесь СКС соответствует эстафетным моделям горения ГКС [20,43,141,170] и позволяет оценить эффекты нестационарного горения компонентов в рамках эстафетных моделей.

4.1.2.1. Основные уравнения

Рассмотрим последовательную схему СКС (см. рис.4.1b), когда горение происходит послойно, и процесс горения передается от одного компонента к другому.

В дальнейшем предполагается, что нестационарное горение каждого компонента происходит в соответствии с моделью [55,96]. При этом, мы пренебрегаем временем задержки воспламенения при достижении волной горения границы раздела компонентов: как только поверхность горения достигла границы нового компонента, он начинает гореть со скоростью, определяемой внешним давлением и градиентом температуры у поверхности горения.

В общем случае в рамках модели [55,96] задача сводится к решению уравнения теплопроводности для многослойной конденсированной фазы:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} + w \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \frac{\chi}{\Lambda} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\Lambda \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right); \quad -\infty < \xi < 0; \quad \tau > 0 \quad (4.19)$$

где $w = \begin{cases} w_1(z, \varphi); & \xi \in \xi_1 \\ w_2(z, \varphi); & \xi \in \xi_2 \end{cases}; \quad \chi = \begin{cases} \chi_1; & \xi \in \xi_1 \\ \chi_2; & \xi \in \xi_2 \end{cases}; \quad \Lambda = \begin{cases} \Lambda_1; & \xi \in \xi_1 \\ \Lambda_2; & \xi \in \xi_2 \end{cases}; \quad \xi_i - \text{множество}$

всех ξ , принадлежащих i -тому компоненту СКС.

Уравнение (4.19) решается при следующих начальных и граничных условиях:

$$\tau = 0: \theta = \theta_{in}(\xi); \quad \xi = -\infty: \theta = 0; \quad \xi = 0: \xi = \theta_S$$

где $\theta_S = \begin{cases} \theta_{S1}(z, \varphi); & \xi \in \xi_1 \\ \theta_{S2}(z, \varphi); & \xi \in \xi_2 \end{cases}$. Функции $\theta_{in}(\xi)$, $u_i(p, \varphi)$ и $\theta_{Si}(p, \varphi)$ считаются заданными.

Уравнение (4.19) и граничные условия записаны в безразмерном виде, при этом, скорость горения $w = u/u^0$, пространственная координата и время $\xi = xu^0/\kappa^0$ и $\tau = t(u^0)^2/\kappa^0$, градиент температуры у поверхности горения $\varphi = \Phi/\Phi^0$, температура $\theta = (T - T_0)/(T_S^0 - T_0)$, давление $z = p/p^0$, коэффициент теплопроводности $\Lambda = \lambda/\lambda^0$, коэффициент температуропроводности $\chi = \kappa/\kappa^0$. Здесь параметры $u^0, \kappa^0, \lambda^0, T_S^0, \Phi^0$ соответствуют стационарному горению осредненного состава при $p = p^0$ и $T = T_0$ и будут определены ниже.

Многослойная СКС является предельным случаем неоднородной конденсированной системы, в которой все параметры непрерывно зависят от пространственной координаты. В этом случае параметры, входящие в уравнение (4.19), в рамках модели [55,96] представим в виде

$$\begin{aligned} u &= u(p, \Phi, x) = \bar{u}(p, \Phi) + \Delta u(p, \Phi, x) \\ T_S &= T_S(p, \Phi, x) = \bar{T}_S(p, \Phi) + \Delta T_S(p, \Phi, x) \\ \kappa &= \kappa(x) = \kappa^0 + \Delta \kappa(x) \\ \lambda &= \lambda(x) = \lambda^0 + \Delta \lambda(x) \end{aligned}$$

где функции $\bar{u}(p, \Phi); \bar{T}_S(p, \Phi)$ получены осреднением функций $u(p, \Phi, x); T_S(p, \Phi, x)$ по пространственной координате при фиксированных p, Φ ; аналогично, значения κ^0, λ^0 получены осреднением функций $\kappa(x), \lambda(x)$ по пространственной координате.

Рассмотрим нестационарное горение неоднородной конденсированной системы при малых изменениях параметров процесса: $p = p^0 + \Delta p(t); \Phi = \Phi^0 + \Delta \Phi(t)$, $\Delta p(t)/p^0 \ll 1; \Delta \Phi(t)/\Phi^0 \ll 1$. В этом случае

$$\begin{aligned}
u &= u^0(p^0, \Phi^0) + (\partial \bar{u} / \partial p)_{\Phi}^0 \Delta p + (\partial \bar{u} / \partial \Phi)_p^0 \Delta \Phi + \Delta u(p^0, \Phi^0, x) + \\
&(\partial \Delta u / \partial p)_{\Phi}^0 \Delta p + (\partial \Delta u / \partial \Phi)_p^0 \Delta \Phi \\
T_S &= T_S^0(p^0, \Phi^0) + (\partial \bar{T}_S / \partial p)_{\Phi}^0 \Delta p + (\partial \bar{T}_S / \partial \Phi)_p^0 \Delta \Phi + \Delta T_S(p^0, \Phi^0, x) + \\
&(\partial \Delta T_S / \partial p)_{\Phi}^0 \Delta p + (\partial \Delta T_S / \partial \Phi)_p^0 \Delta \Phi
\end{aligned} \tag{4.20}$$

где $u^0(p^0, \Phi^0) = \bar{u}(p^0, \Phi^0)$; $T_S^0(p^0, \Phi^0) = \bar{T}_S(p^0, \Phi^0)$ - параметры, характеризующие стационарное горение системы с осредненными по объему параметрами.

Второй и третий члены в правых частях выражений (4.20) описывают развитие возмущений при горении системы с осредненными параметрами; четвертый член описывает развитие возмущений, связанных с неоднородностью системы при постоянном давлении; последние два члена описывают взаимодействие возмущений скорости горения за счет внешних воздействий и неоднородностей системы. Рассматривая малые неоднородности системы и малые колебания давления, в линейном приближении запишем

$$\begin{aligned}
u &= u^0(p^0, \Phi^0) + (\partial u^0 / \partial p^0)_{\Phi^0} \Delta p + (\partial u^0 / \partial \Phi^0)_{p^0} \Delta \Phi + \Delta u(p^0, \Phi^0, x) \\
T_S &= T_S^0(p^0, \Phi^0) + (\partial T_S^0 / \partial p^0)_{\Phi^0} \Delta p + (\partial T_S^0 / \partial \Phi^0)_{p^0} \Delta \Phi + \Delta T_S(p^0, \Phi^0, x)
\end{aligned}$$

или в безразмерном виде:

$$\begin{aligned}
w &= 1 + (\partial \ln u^0 / \partial \ln p^0)_{\Phi^0} \Delta z + (\partial \ln u^0 / \partial \ln \Phi^0)_{p^0} \Delta \varphi + \Delta u(p^0, \Phi^0, \xi) / u^0 \\
\theta_S &= 1 + \frac{1}{T_S^0 - T_0} (\partial T_S^0 / \partial p^0)_{\Phi^0} \Delta z + \frac{1}{T_S^0 - T_0} (\partial T_S^0 / \partial \Phi^0)_{p^0} \Delta \varphi + \\
&\frac{1}{T_S^0 - T_0} \Delta T_S(p^0, \Phi^0, \xi)
\end{aligned} \tag{4.21}$$

В линейном приближении изменения давления и неоднородность системы влияют на процесс независимо. Это позволяет записать возмущения скорости горения $\Delta w(\tau) = w(\tau) - 1$ неоднородной системы при переменном давлении в виде

$$\Delta w(\tau) = \Delta w_p(\tau) + \Delta w_r(\tau)$$

где $\Delta w_p(\tau)$ - возмущения скорости горения системы с осредненными по объему параметрами при переменном давлении; $\Delta w_r(\tau)$ - возмущения скорости горения системы, связанные с ее неоднородностью, при постоянном давлении.

Очевидно, что для параметра $\Delta w_p(\tau)$ справедливы обычные соотношения, описывающие нестационарное горение однородных систем [55,96], в частности, функция отклика скорости горения системы при гармоническом изменении давления описывается известным соотношением (4.18) [55,96] при (ν, k, r, μ) , определенных по средним параметрам системы.

В дальнейшем будем рассматривать только возмущения $\Delta w_r(\tau)$, опуская индекс 'r'.

Рассмотрим нестационарное горение системы с гармонически меняющимися по объему параметрами. В системе отсчета, связанной с СКС, можно записать

$$\begin{aligned} \Lambda &= 1 + \Lambda_1 \exp(i\Omega \xi'); \quad \chi = 1 + \chi_1 \exp(i\Omega \xi'); \\ \Delta u(p^0, \Phi^0, \xi')/u^0 &= W_1(p^0, \Phi^0) \exp(i\Omega \xi'); \\ \Delta T_S(p^0, \Phi^0, \xi')/(T_S^0 - T_0) &= H_1(p^0, \Phi^0) \exp(i\Omega \xi'); \\ |\Lambda_1| \sim |\chi_1| \sim |W_1| \sim |H_1| &\ll 1 \end{aligned}$$

где Ω - безразмерное волновое число неоднородностей, отнесенное к толщине прогретого слоя системы с осредненными параметрами при стационарном горении.

Учитывая, что координата в подвижной системе отсчета ξ связана с координатой в неподвижной системе ξ' соотношением $\xi' = \xi + \tau + \int \Delta w(\tau) d\tau$, в рассматриваемом приближении имеем

$$\Lambda = 1 + \Lambda_1 \exp(i\Omega(\xi + \tau)); \quad \chi = 1 + \chi_1 \exp(i\Omega(\xi + \tau)) \quad (4.22)$$

при этом, на поверхности горения $\xi = 0$, $\xi' = \tau + \int \Delta w(\tau) d\tau$ и

$$\begin{aligned}\Delta u(p^0, \Phi^0, \xi' = \tau) / u^0 &= W_1 \exp(i\Omega \tau); \\ \Delta T_S(p^0, \Phi^0, \xi' = \tau) / (T_S^0 - T_0) &= H_1 \exp(i\Omega \tau)\end{aligned}\quad (4.23)$$

Представим температурное поле в к-фазе в виде суммы температурного поля в однородной системе с осредненными параметрами при стационарном горении и возмущения, связанного с неоднородностью системы: $\theta(\xi, \tau) = \exp(\xi) + \mathcal{G}(\xi, \tau)$. Тогда запишем уравнение (4.19) с учетом (4.22) в линейном приближении

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \tau} + \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \xi} + \Delta w \exp(\xi) &= \\ \frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial \xi^2} + \chi_1 \exp((1 + i\Omega)\xi + i\Omega \tau) + i\Omega \Lambda_1 \exp((1 + i\Omega)\xi + i\Omega \tau)\end{aligned}\quad (4.24)$$

Решение уравнения (4.24) ищем в виде

$$\mathcal{G}(\xi, \tau) = \mathcal{G}_*(\xi) \exp(\tau); \quad \Delta w = V_1 \exp(\tau) \quad (4.25)$$

Легко показать, что решение уравнения (4.24), (4.25) имеет вид

$$\begin{aligned}\mathcal{G}_* &= Q \exp(\alpha \xi) + i(V_1/\Omega) \exp(\xi) + \exp((1 + i\Omega)\xi) (\chi_1 + i\Omega \Lambda_1) / \Omega^2 \\ \alpha^2 - \alpha - i\Omega &= 0\end{aligned}\quad (4.26)$$

где Q – параметр, подлежащий определению.

Представляя температуру поверхности горения и градиент температуры в к-фазе у поверхности горения в виде $\theta_S = 1 + \theta_1 \exp(i\Omega \tau)$; $\varphi = 1 + \varphi_1 \exp(i\Omega \tau)$, где $\theta_1 = \mathcal{G}_*(0)$; $\varphi_1 = (\partial \mathcal{G}_* / \partial \xi)_{\xi=0}$ и, используя решение (4.26), получим выражение, связывающее параметры θ_1 и φ_1 :

$$\begin{aligned}(z_1 + 1)\theta_1 - \varphi_1 &= iz_1 V_1 / \Omega + (\chi_1 + i\Omega \Lambda_1)(z_1 - i\Omega) / \Omega^2 \\ z_1 &= -1/2 + \sqrt{1/4 + i\Omega}\end{aligned}\quad (4.27)$$

С другой стороны, соотношения (4.21) (при $\Delta z = 0$) с учетом (4.23) могут быть записаны в виде

$$V_1 = \varphi_1 k / (k + r - 1) + W_1; \quad \theta_1 = \varphi_1 r / (k + r - 1) + H_1 \quad (4.28)$$

Эти соотношения аналогичны соотношениям для отклонений параметров однородной системы, горящей при переменном давлении [55,96].

Решение уравнений (4.27), (4.28) имеет вид

$$V_1 = \frac{[W_1 - k(W_1 + H_1) + z_1(rW_1 - kH_1) + k(z_1 - i\Omega)(\chi_1 + i\Omega\Lambda_1)/\Omega^2]}{1 - k + z_1[r - (ik/\Omega)]} \quad (4.29)$$

Считается, что вариации $W_1, H_1, \chi_1, \Lambda_1$ связаны с вариациями состава системы. Если вариации состава сводятся к изменению только одного параметра, характеризующего систему, например концентрации катализатора, отношения комплексных вариаций $W_1, H_1, \chi_1, \Lambda_1$ друг к другу будут действительными числами. Введем параметры

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{H_1}{W_1} = \frac{u^0}{(T_S^0 - T_0)} \frac{\Delta T_S(p^0, \Phi^0, x)}{\Delta u(p^0, \Phi^0, x)} \\ \varepsilon &= \frac{\chi_1}{W_1} = \frac{u^0}{\kappa^0} \frac{\Delta \kappa(x)}{\Delta u(p^0, \Phi^0, x)} \\ \beta &= \frac{\Lambda_1}{W_1} = \frac{u^0}{\lambda^0} \frac{\Delta \lambda(x)}{\Delta u(p^0, \Phi^0, x)} \end{aligned} \quad (4.30)$$

В общем случае эти параметры будут функциями условий стационарного горения (p^0, T_0) .

Для периодически неоднородной системы может быть введена функция отклика скорости нестационарного горения, связанная с вариациями состава системы или, с вызванными ими, вариациями параметров, описывающих стационарное горение системы. Введем функцию отклика скорости горения $F_h(\Omega) = V_1/W_1$. Из выражений (11), (12) получим

$$F_h(\Omega) = \frac{[1 - k(1 + \sigma) + z_1(r - k\sigma) + k(z_1 - i\Omega)(\varepsilon + i\Omega\beta)/\Omega^2]}{1 - k + z_1[r - (ik/\Omega)]} \quad (4.31)$$

В частности, при малых частотах Ω , получим

$$F_h(0) = 1 - k(1 + \sigma - 2\varepsilon) \quad (4.32)$$

$\Delta u(p^0, \Phi^0, \xi')$ может быть представлено в виде ряда с нулевым средним:

$$\Delta u(\xi') = \Delta u^0 (2/\pi) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n) \sin(\Omega_n L_0/2) \cos(\Omega_n \xi') \quad (4.33)$$

Значение функции (4.33) на поверхности горения в линейном приближении получается при $\xi' = \tau$.

По аналогии с разделом 4.1.1, можно показать, что изменения скорости нестационарного горения во времени, связанные со слоевой структурой рассматриваемой системы, описываются рядом Фурье

$$\Delta u(\tau)/\Delta u^0 = (2/\pi) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n) \left[F_h^r(\Omega_n) \cos(\Omega_n \tau) - F_h^i(\Omega_n) \sin(\Omega_n \tau) \right] \sin(\Omega_n L_0/2) \quad (4.34)$$

где F_h^r и F_h^i - действительная и мнимая части функции отклика (4.31).

Как показано в разделе 4.1.1, для численных расчетов вместо ряда (4.34) удобнее использовать его галеркинское приближение, обеспечивающее быструю сходимость ряда:

$$\Delta u(\tau)/\Delta u^0 = F_h^r(\Omega_N) f_*(\tau) + (2/\pi) \sum_{n=1}^N (1/n) \left[(F_h^r(\Omega_n) - F_h^r(\Omega_N)) \cos(\Omega_n \tau) - F_h^i(\Omega_n) \sin(\Omega_n \tau) \right] \sin(\Omega_n L_0/2) \quad (4.35)$$

где

$$f_*(\tau) = \begin{cases} (1 - L_0/L); & -L_0/2 < \tau < L_0/2 \\ -(L_0/L); & L_0/2 < \tau < L - L_0/2 \end{cases}$$

Значение N выбирается достаточно большим, чтобы обеспечить выполнение условия $|F_h^r(\Omega_N) - F_h^r(\infty)| \ll |F_h^r(\infty)|$.

Как и следовало ожидать, в линейном приближении, среднее значение возмущений $\Delta u(\tau)$ за период сгорания двух последовательных слоев равно нулю. Величину флуктуаций скорости горения СКС за счет неоднородностей будем характеризовать их дисперсией $\langle [\Delta u(\tau)]^2 \rangle$. Из соотношения (4.34) следует

$$\langle [\Delta u(\tau)]^2 \rangle / (\Delta u^0)^2 = (2/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} (1/n^2) |F_h(\Omega_n)|^2 \sin^2(\Omega_n L_0/2) \quad (4.36)$$

Используя (4.35), перепишем его в виде

$$\langle [\Delta u(\tau)]^2 \rangle / (\Delta u^0)^2 = \left(2/\pi^2\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(1/n^2\right) \left[|F_h(\Omega_n)|^2 - |F_h(\Omega_N)|^2\right] \sin^2(\Omega_n L_0/2) + \zeta_V(1 - \zeta_V)|F_h(\Omega_N)|^2 \quad (4.37)$$

Здесь учтено, что $\left(2/\pi^2\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(1/n^2\right) \sin^2(\Omega_n L_0/2) = \zeta_V(1 - \zeta_V)$.

Заменяя в (4.37) бесконечный предел суммирования на конечное значение N , получим галеркинское приближение, удобное при численном моделировании.

4.1.2.3. Случайно-неоднородная СКС

Рассмотрим флуктуации скорости горения СКС, имеющей случайную структуру. Будем считать, что свойства СКС меняются послойно случайным образом, при этом СКС является статистически однородной.

Как известно [92], однородная случайная функция $\Delta u^0(\xi') = \Delta u(p^0, \Phi^0, \xi')$ с нулевым средним может быть представлена в виде интеграла

$$\Delta u^0(\xi') = \sigma_u \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\Omega\xi') dZ(\Omega) \quad (4.38)$$

где $\langle dZ(\Omega) \rangle = 0$; $\langle dZ(\Omega_1) dZ^*(\Omega_2) \rangle = \delta(\Omega_1 - \Omega_2) \Phi(\Omega_1) d\Omega_1 d\Omega_2$;

$\sigma_u = \langle (\Delta u^0(\xi'))^2 \rangle$ - среднеквадратическое отклонение локальной стационарной скорости горения системы от среднего значения u^0 ; $\Phi(\Omega)$ - спектральная плотность случайной функции $dZ(\Omega)$. Как следует из соотношения (4.38), функция

$\Phi(\Omega)$ нормирована на единицу: $\int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\Omega) d\Omega = 1$. Автокорреляционная функция,

описывающая статистическую структуру системы, определяется соотношением

$R^0(\xi') = \langle \Delta u^0(\xi'_1) \Delta u^0(\xi'_1 + \xi) \rangle / \sigma_u^2$, где ξ'_1 - произвольная точка. Учитывая

выражение (4.38), можно записать

$$R^0(\xi') = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\Omega) \exp(i\Omega\xi') d\Omega \quad (4.39)$$

Очевидно, соотношение (4.38) аналогично соотношению (4.33) для периодически слоистой конденсированной системы.

По аналогии с (4.33), (4.34) для изменения по времени нестационарной составляющей скорости горения случайно неоднородной СКС, получим соотношение

$$\Delta u(\tau)/\sigma_u = \int_{-\infty}^{\infty} F_h(\Omega) \exp(i\Omega\tau) dZ(\Omega) \quad (4.40)$$

Отсюда следует, что дисперсия нестационарной составляющей скорости горения СКС определяется выражением

$$\langle [\Delta u(\tau)]^2 \rangle / \sigma_u^2 = \int_{-\infty}^{\infty} |F_h(\Omega)|^2 \Phi(\Omega) d\Omega \quad (4.41)$$

При горении СКС рассматриваемой структуры, горение текущего слоя определяется горением предыдущих слоев, т.е. предысторией процесса. Другими словами, существует корреляция скоростей горения СКС в разные моменты времени, которая может быть описана автокорреляционной функцией

$$R(\tau) = \langle \Delta u(\tau_1) \Delta u(\tau_1 + \tau) \rangle / \sigma_u^2 \quad (4.42)$$

где τ_1 - произвольный момент времени; $R(\tau) = R(-\tau)$. Так как СКС считается статистически однородной, автокорреляционная функция (4.42) зависит только от разности моментов времени. Используя (4.40), легко показать, что

$$R(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} |F_h(\Omega)|^2 \Phi(\Omega) \exp(i\Omega\tau) d\Omega \quad (4.43)$$

Отсюда следует, в частности, что

$$\int_0^{\infty} R(\tau) d\tau = \pi |F_h(0)|^2 \Phi(0) \quad (4.44)$$

Таким образом, зная статистическую структуру СКС, т.е. функцию $\Phi(\Omega)$, можно описать основные статистические свойства процесса нестационарного

горения этой системы.

Координата поверхности горения также является случайной функцией. Как легко показать [92], дисперсия координаты поверхности фронта $\Delta^2 = \langle (\xi'(\tau) - \tau)^2 \rangle$ определяется выражением

$$\Delta^2 = 2 \left(\sigma_u / u^0 \right)^2 \tau \int_0^\infty R(\tau) d\tau \quad (4.45)$$

Используя (4.45), получим

$$\Delta^2 / \tau = 2 \left(\sigma_u / u^0 \right)^2 \pi |F_h(0)|^2 \Phi(0) \quad (4.46)$$

Учитывая (4.32), (4.39), можно записать

$$\Delta^2 / \tau = 2 [1 - k(1 + \sigma - 2\varepsilon)]^2 \left(\sigma_u / u^0 \right)^2 \int_0^\infty R^0(\xi) d\xi \quad (4.47)$$

Таким образом, процесс горения случайно неоднородной конденсированной системы можно рассматривать как стохастический со средним значением координаты поверхности горения, равным τ , и дисперсией, описываемой соотношениями (28), (29). В этом случае, как известно [155], плотность вероятности координаты поверхности горения $P(\xi')$ описывается уравнением

$$\partial P / \partial \tau + \partial P / \partial \xi' = \Delta^2 \partial^2 P / \partial \xi'^2 \quad (4.48)$$

Отсюда следует, что при горении случайно неоднородной СКС происходит «раскачивание» поверхности горения относительно среднего положения, при этом среднеквадратическое отклонение ее координаты от среднего значения растет как $\tau^{1/2}$.

Если система неоднородна также и в поперечном направлении, ее поверхность горения покрывается неоднородностями различной протяженности. Их амплитуда вначале растет в соответствии с зависимостями (4.46)-(4.48), но при больших амплитудах происходит стабилизация неоднородностей за счет нелинейных эффектов. Этот процесс аналогичен стабилизации искривленного фронта газового пламени [53]. Как показывает анализ поверхности горения ре-

альных конденсированных систем, она покрыта неоднородностями, причем, размеры некоторых из них значительно превышают размеры кристаллов окислителя. Как известно [164], реальные заряды из ГКС являются слабо неоднородными, что связано с особенностями их изготовления. Эти неоднородности оказывают заметное влияние на рабочие характеристики энергетических установок [164] и исследование процесса горения неоднородных ГКС имеет не только фундаментальный, но и прикладной характер. Уравнение (4.48) совместно с соотношениями (4.46), (4.47) описывает процесс горения случайно неоднородной ГКС с учетом эффектов нестационарного горения в рамках линейного приближения модели [55,96].

4.1.2.4. Результаты моделирования

Рассмотрим некоторые результаты численного моделирования нестационарного горения периодической СКС при последовательном горении слоев.

Исследуемые СКС характеризуются следующими параметрами: объемной долей ζ_v быстрогорящего компонента (здесь для определенности принято $u_1^0 > u_2^0$); относительной разностью $\Delta u^0 / u^0$ стационарных скоростей горения компонентов как индивидуальных топлив при заданном давлении; периодом пространственной структуры L , а также некоторым средним составом, который можно рассматривать как обычную гомогенную конденсированную систему, нестационарное горение которой в рамках феноменологической модели описывается параметрами (ν, k, r, μ) [55,96].

Для примера будем рассматривать две принципиально различных СКС: СКС А - $\nu = 2/3, k = 1.5, r = 0.5, \mu = 1/6$; СКС В - $\nu = 2/3, k = 2, r = 0.4, \mu = 0$. Нестационарное горение соответствующих гомогенных систем рассмотрено в работах [55,96]. Известно, что нестационарное горение осредненного состава СКС А является безрезонансным, в то время как нестационарное горение ос-

4.1.2.2. Периодическая СКС

Вернемся теперь к рассмотрению нестационарного горения СКС при последовательном горении слоев.

Рассмотрим систему, состоящую из периодически чередующихся слоев двух гомогенных конденсированных систем, способных к самостоятельному горению. Будем считать, что свойства слоев отличаются незначительно; это позволяет описывать нестационарное горение всей системы в рамках линейной теории. Пусть безразмерная (отнесенная к (κ^0/u^0)) ширина слоя одного состава равна L_0 , а другого – $(L - L_0)$. Таким образом, свойства системы меняются периодически с периодом, равным L . При этом считается, что скорость стационарного горения первого состава как монотоплива равна u_1^0 , а скорость второго состава – u_2^0 . Тогда средняя линейная скорость горения такой СКС при стационарном горении компонентов определяется соотношением $1/\overline{u^0} = \zeta_V/u_1^0 + (1 - \zeta_V)/u_2^0$ [20,43,141,170], где $\zeta_V = L_0/L$ – объемная концентрация первого компонента в СКС. Как следует из предыдущего, в линейном приближении при стационарных внешних условиях этому же значению равна средняя линейная скорость горения СКС и при нестационарном горении компонентов. Отметим, что в рассматриваемом линейном приближении осреднение по времени совпадает с осреднением по пространственной координате.

Для моделирования нестационарного горения такой системы воспользуемся методом Фурье-разложения, описанным в разделе 4.1.1, и функцией отклика скорости нестационарного горения на гармонические вариации состава конденсированной системы.

Пусть $\Delta u^0 = \Delta u(p^0, \Phi^0) = [u_1(p^0, \Phi^0) - u_2(p^0, \Phi^0)]$ – разность скоростей стационарного горения слоев системы как индивидуальных топлив. Тогда изменение скорости стационарного горения по объему конденсированной системы

редненного состава СКС В происходит в резонансном режиме.

Горение рассматриваемых СКС в стационарных условиях описывается соотношениями (4.31), (4.35), (4.37).

В дальнейшем считается, что компоненты СКС имеют одинаковые теплофизические характеристики ($\varepsilon=0$, $\beta=0$), но разные температуры поверхности горения при заданном давлении ($\sigma \neq 0$).

На рис.4.10-4.12 показаны зависимости от времени нестационарных составляющих скоростей горения СКС А и В при $\sigma=0.2$ и разных значениях ζ_V и L . Видно, что максимальная амплитуда колебаний нестационарной скорости горения для СКС А при всех значениях ζ_V и L порядка разности Δu^0 стационарных скоростей горения компонентов. В то же время максимальная амплитуда колебаний нестационарной скорости горения для СКС В может на порядок превышать величину Δu^0 и существенно зависит от параметров ζ_V и L . Таким образом, даже в стационарных условиях мгновенная скорость горения СКС колеблется вокруг среднего значения и частота этих колебаний соизмерима с частотой сгорания компонентов (слоев) системы, что согласуется с данными работы [57] При этом, чем менее устойчивым является горение осредненного состава СКС как монотоплива, тем сильнее выражен колебательный характер процесса горения СКС и тем больше он зависит от разницы в характеристиках компонентов.

Для иллюстрации этого были проведены расчеты дисперсии нестационарной составляющей скорости горения СКС А и В для разных значений ζ_V , σ и L . На рис. 4.13-4.16 показаны зависимости дисперсии $\langle [\Delta u(\tau)]^2 \rangle / (\Delta u^0)^2$ от объемной концентрации ζ_V и чувствительности σ для двух значений периода: $L=3$ и $L=10$. Анализ этих рисунков позволяет сделать следующие выводы. Полученные зависимости симметричны относительно значения $\zeta_V=0.5$, т.е. дисперсия скорости горения СКС в рассматриваемом приближении зависит от па-

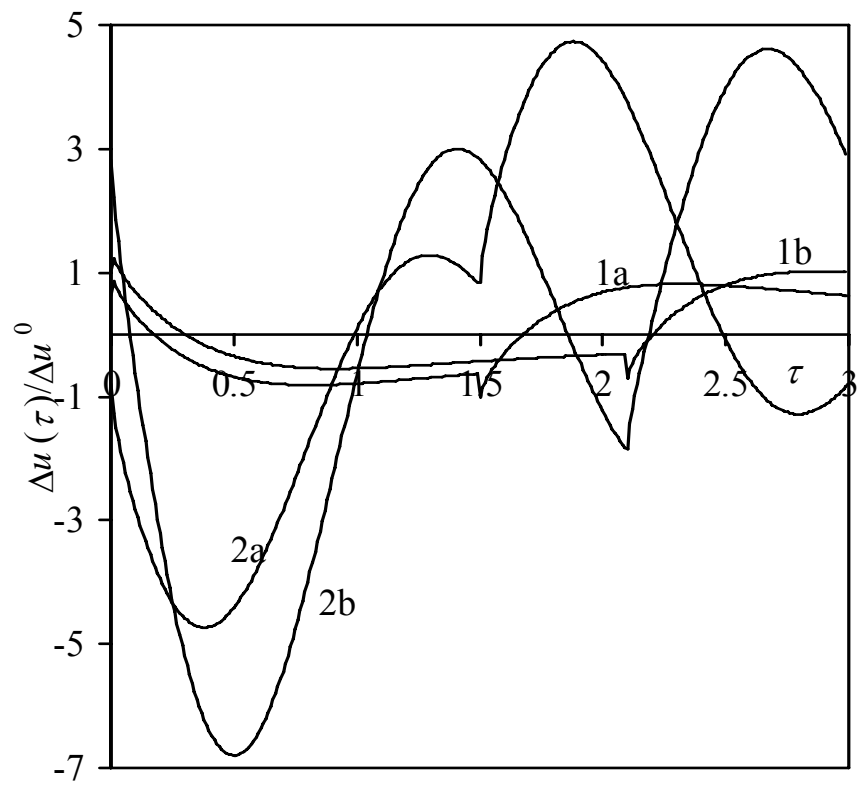


Рис.4.10. Зависимость от времени нестационарной составляющей скорости горения СКС А (линии 1) и В (линии 2), при постоянном давлении; $\sigma = 0.2$; $L=3$; буквы рядом с цифрами: а - $\zeta_v=0.5$; б - $\zeta_v=0.3$.

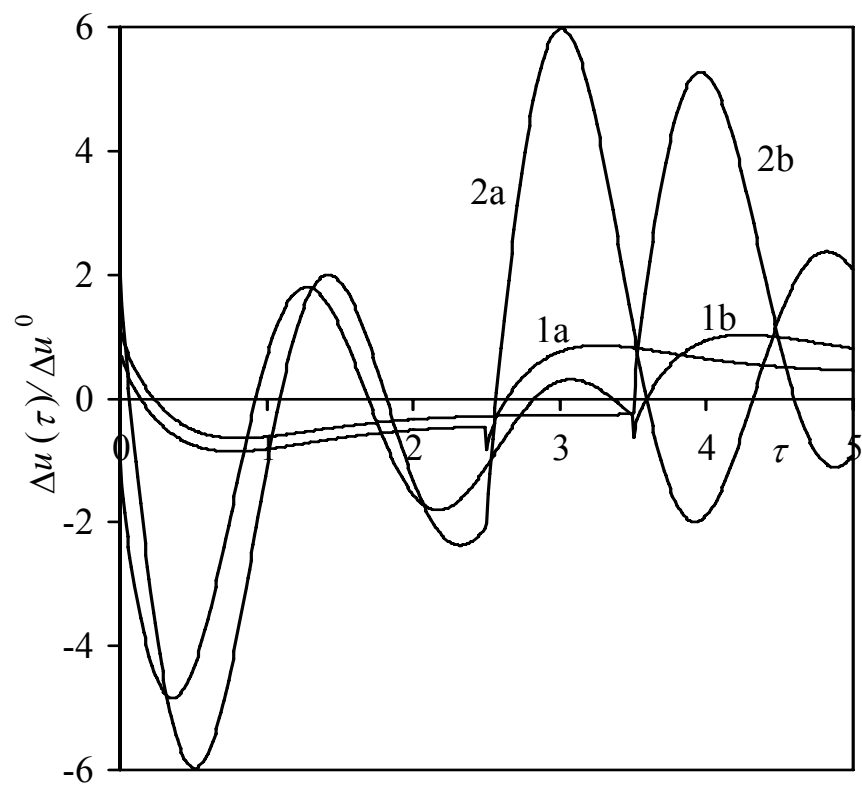


Рис.4.11. Зависимость от времени нестационарной составляющей скорости горения СКС А (линии 1) и В (линии 2) при постоянном давлении; $\sigma = 0.2$; $L=5$; буквы рядом с цифрами: а - $\zeta_v=0.5$; б - $\zeta_v=0.3$.

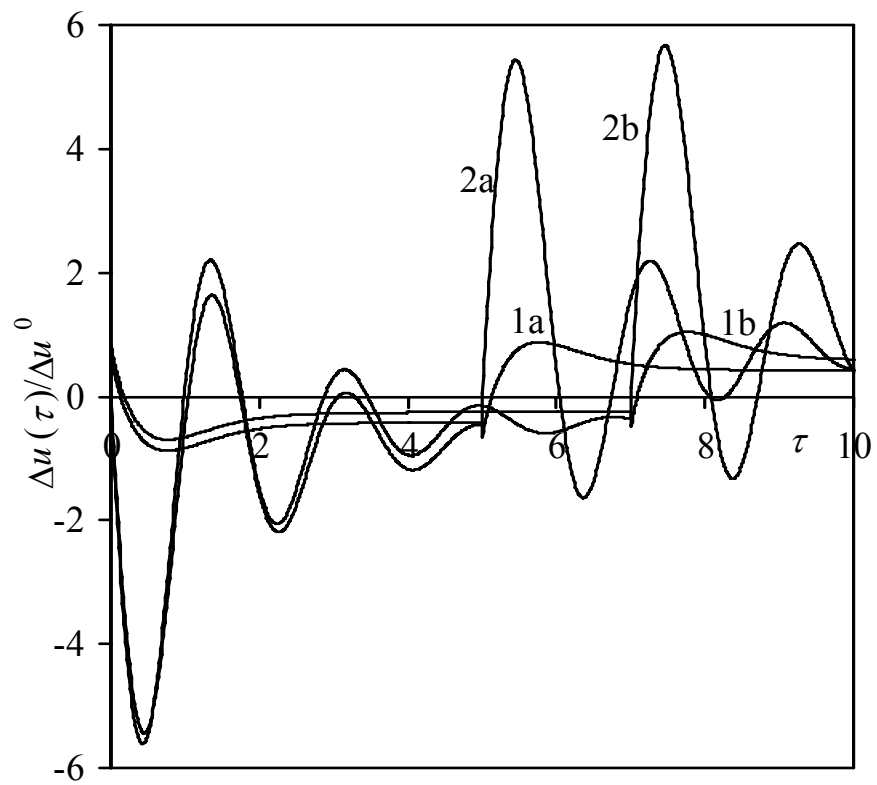


Рис.4.12. Зависимость от времени нестационарной составляющей скорости горения СКС А (линии 1) и В (линии 2) при постоянном давлении; $\sigma = 0.2$; $L=10$; буквы рядом с цифрами: а - $\zeta_v=0.5$; б - $\zeta_v=0.3$.

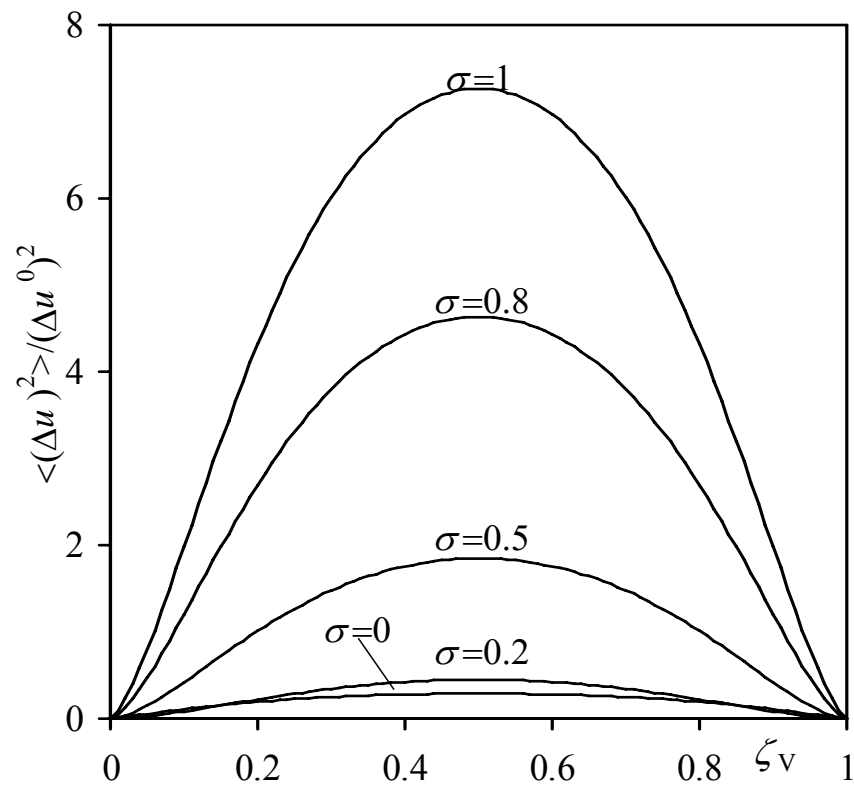


Рис.4.13. Зависимость дисперсии нестационарной составляющей скорости горения СКС А от объемной концентрации быстрогорящего компонента ζ_v для разных значений σ и $L=3$.

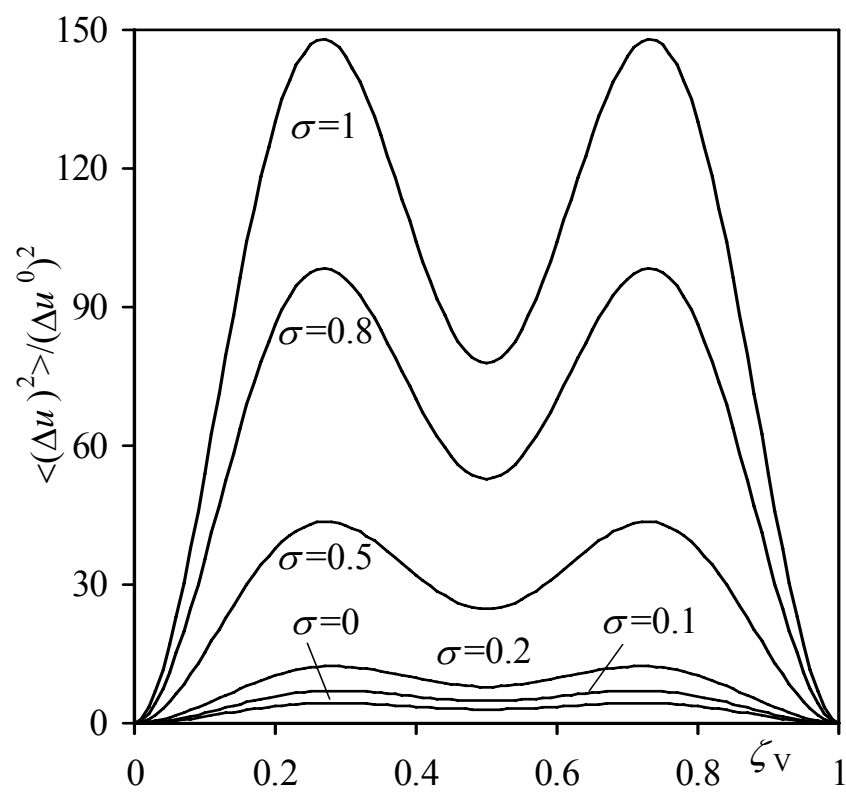


Рис.4.14. Зависимость дисперсии нестационарной составляющей скорости горения СКС В от объемной концентрации быстрогорящего компонента ζ_v для разных значений σ и $L=3$.

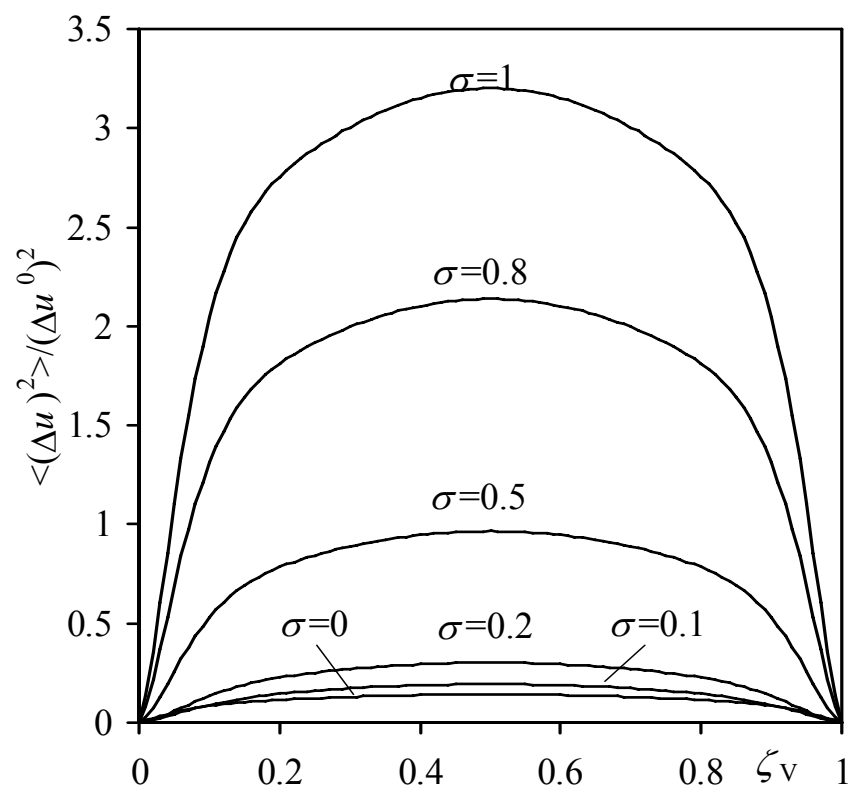


Рис.4.15. Зависимость дисперсии нестационарной составляющей скорости горения СКС А от объемной концентрации быстрогорящего компонента ζ_v для разных значений σ и $L=10$.

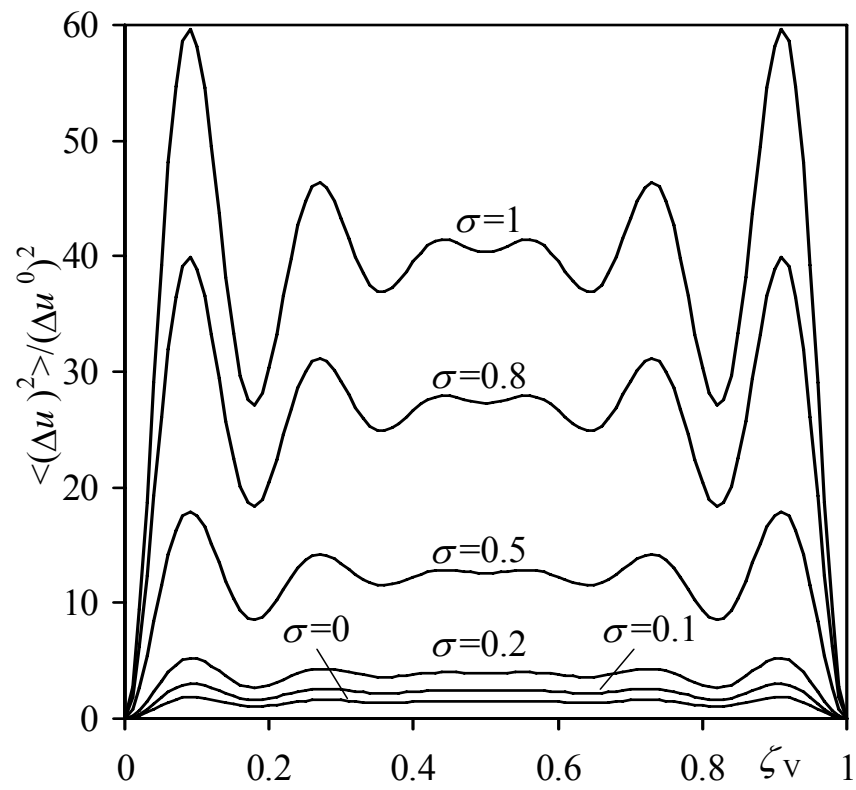


Рис.4.16. Зависимость дисперсии нестационарной составляющей скорости горения СКС В от объемной концентрации быстрогорящего компонента ζ_v для разных значений σ и $L=10$.

параметра $|\zeta_v - 0.5|$. Среднеквадратическое отклонение нестационарной составляющей скорости горения для СКС В на порядок больше, чем для СКС А, при этом их зависимости от объемной концентрации ζ_v носят качественно разный характер. Для СКС А эти зависимости имеют один максимум при $\zeta_v = 0.5$, который монотонно возрастает с увеличением чувствительности σ . Напротив, для СКС В зависимость дисперсии нестационарной скорости горения от ζ_v имеет колебательный характер с несколькими максимумами, амплитуда каждого из которых также возрастает с увеличением σ . При этом количество максимумов увеличивается с увеличением периода L , а амплитуда максимумов возрастает с увеличением параметра $|\zeta_v - 0.5|$. Другими словами, максимумы амплитуды нестационарной скорости горения тем выше, чем больше отличаются толщины слоев компонентов СКС. Выбором концентрации ζ_v (при прочих неизменных параметрах) можно добиться минимально возможного значения дисперсии нестационарной скорости горения. Точки наименьшего минимума дисперсии скорости горения соседствуют с точками наибольшего максимума, при этом для всех исследованных параметров значение дисперсии в точке наибольшего максимума примерно в два раза превышает значение дисперсии в точке наименьшего минимума.

Данные рис.4.10-4.16 показывают, что для $L \geq 3$, чем меньше период L , тем больше амплитуда наибольшего максимума дисперсии скорости горения и, следовательно, тем сильнее выражена нестационарность процесса горения СКС. Например, изменение периода СКС с $L=3$ до $L=10$ приводит к уменьшению максимальной амплитуды дисперсии в 2.5 раза.

Более подробная зависимость дисперсии нестационарной скорости горения СКС А и В от периода L для $\sigma=0.2$ показана на рис.4.17-4.19. Видно, что в действительности эта зависимость немонотонна. Для СКС А максимальное значение дисперсии скорости горения достигается при $L \approx 3$, а для СКС В – при $L \approx 1.8$. Следует отметить, что $\sigma=0.2$ и $L \leq 2.5$ зависимость дисперсии скорости

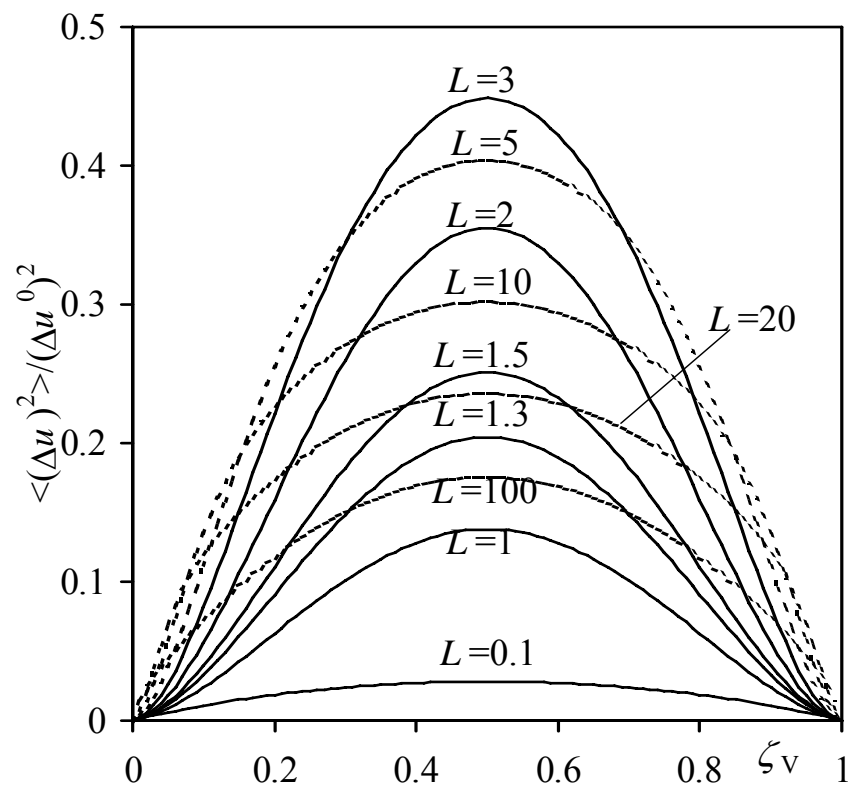


Рис.4.17. Зависимость дисперсии нестационарной составляющей скорости горения СКС А от объемной концентрации быстрогорящего компонента ζ_v для разных значений L и $\sigma=0.2$.

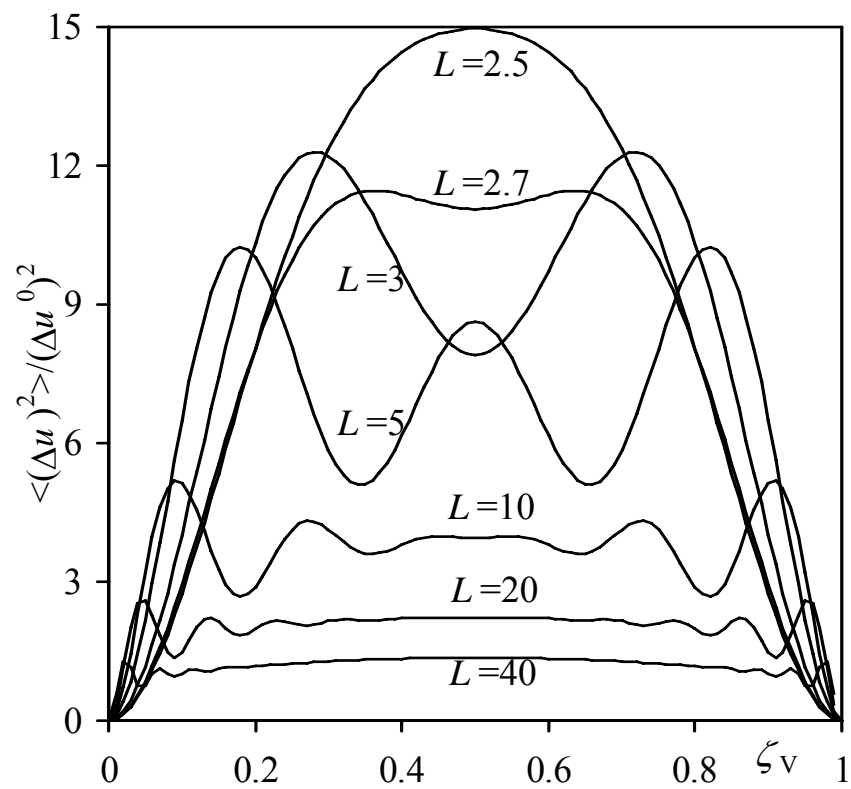


Рис.4.18. Зависимость дисперсии нестационарной составляющей скорости горения СКС В от объемной концентрации быстрогорящего компонента ζ_v для разных значений L и $\sigma=0.2$ (Большие значения L).

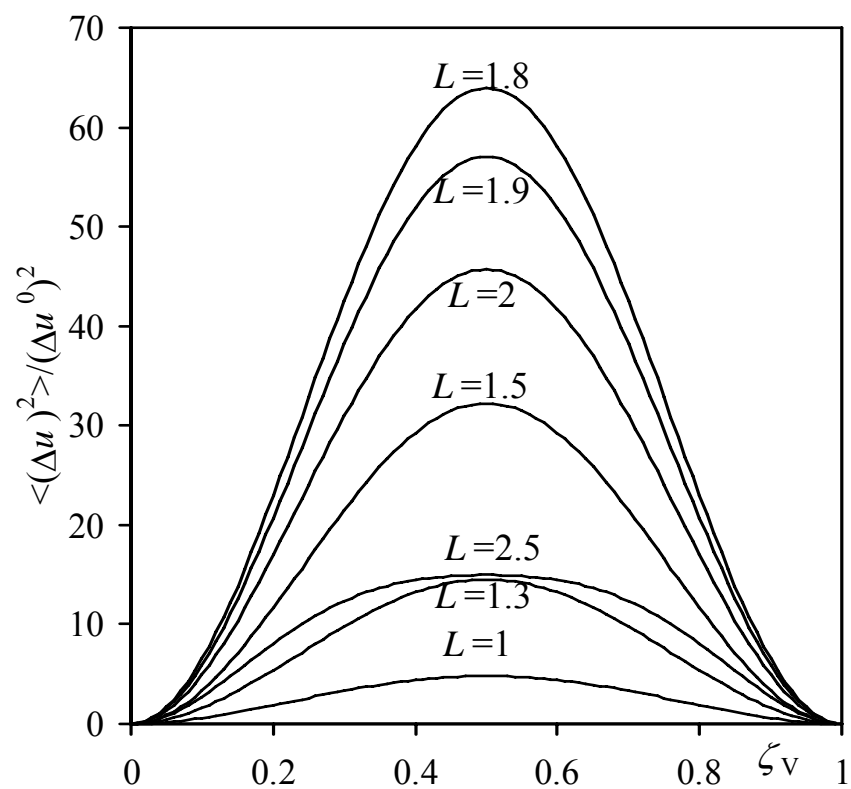


Рис.4.19. Зависимость дисперсии нестационарной составляющей скорости горения СКС В от объемной концентрации быстрогорящего компонента ζ_v для разных значений L и $\sigma=0.2$ (Малые значения L).

горения от ζ_v для СКС В подобна зависимости для СКС А: она также имеет только один максимум при $\zeta_v=0.5$. Колебательный характер этой зависимости для СКС В начинает проявляться только при $L>2.5$.

Полученные результаты показывают, что нестационарность скорости горения СКС наиболее заметно проявляется в диапазоне L от 1 до 10.

4.2. Нестационарное горение ГКС с дисперсными компонентами

Рассмотрим нестационарное горение ГКС с дисперсными компонентами на примере безметалльных твердых ракетных топлив.

При нестационарном горении ГКС происходит тепловое, химическое и газодинамическое взаимодействие компонентов и их продуктов сгорания. Это приводит к тому, что горение одних компонентов ГКС влияет на горение других компонентов, поэтому горение различных компонентов ГКС является самосогласованным и не может, вообще говоря, рассматриваться независимо. Это означает, что функции отклика скоростей горения отдельных компонентов ГКС заранее неизвестны и, более того, взаимно коррелируют.

Взаимодействие компонентов горящей ГКС происходит, главным образом, по двум механизмам: через газовую фазу и через конденсированную фазу. Взаимодействие компонентов через газовую фазу связано со смешением газообразных продуктов разложения компонентов в определенных пропорциях, образованием реагирующей газовой смеси, сгоранием ее в газовом факеле и распределением тепловых потоков от газовой фазы к поверхностям компонентов ГКС (см. гл.2).

В свою очередь, скорости разложения компонентов ГКС зависят от теплового потока из газовой фазы к их поверхностям. Этот поток определяется долей продуктов разложения, смешивающихся в газовой фазе. При нестационарном горении ГКС массовые доли компонентов в газовой фазе могут заметно коле-

баться и отличаются от соответствующих долей при стационарном горении. В результате это может приводить к «раскачке» или, наоборот, к стабилизации скорости горения, а функции отклика скоростей горения компонентов в составе ГКС могут существенно отличаться от функций отклика при горении индивидуальных компонентов.

Взаимодействие компонентов через к-фазу связано с тепловым взаимодействием прогретых слоев различных компонентов ГКС. В силу разной толщины прогретого слоя для разных компонентов ГКС и разной температуры их поверхностей горения в к-фазе ГКС возникает неоднородное (в плоскостях, параллельных средней поверхности горения) температурное поле. Это может приводить к существенным неоднородностям локальных градиентов температуры и, следовательно, к существенному изменению мгновенной локальной скорости горения.

В настоящей работе рассматривается модель [107] нестационарного горения ГКС с активным связующим, способным к самостоятельному горению, или, по крайней мере, к разложению с существенным экзотермическим эффектом. Это позволяет при описании нестационарного горения каждого индивидуально компонента использовать теорию Зельдовича-Новожилова [55,96]. В этом смысле, разработанные в этом разделе модели являются логическим развитием моделей нестационарного горения СКС, рассмотренных в разделе 4.1, применительно к ГКС с дисперсными компонентами.

4.2.1. Феноменологическая модель нестационарного горения ГКС

Горение ГКС, как макросистемы характеризуется двумя скоростями: скоростью уноса, определяющей линейную скорость перемещения поверхности горения, и массовой скоростью газификации ГКС (скоростью образования газообразных продуктов горения). Эти скорости совпадают только при стационарном горении.

Заметим, что рабочие параметры энергетических установок [52,60,131] определяются, в первую очередь, скоростью газификации ГКС, так как именно масса газообразных продуктов, образующихся при горении ГКС, определяет давление в камере сгорания. Поэтому в дальнейшем основное внимание будет уделено именно скорости газификации ГКС. Отметим, что флуктуации давления при горении ГКС в бомбе постоянного давления, наблюдаемые в работе [57], а также колебания светимости пламени ГКС, наблюдаемые в работе [59], связаны именно с массовой скоростью горения ГКС.

Массовая скорость горения ГКС, связанная с линейной скоростью горения (макроскопической скоростью перемещения поверхности горения), может быть представлена в виде суммы

$$m = m_1 + m_2 \quad (4.49)$$

где m_1, m_2 - массовые скорости разложения связующего и дисперсных компонентов с единицы поверхности горения ГКС. Здесь более правильным было бы говорить не о поверхности горения, а о сечении образца ГКС плоскостью перпендикулярной направлению горения, т.к. реальная поверхность горения ГКС в силу его гетерогенной структуры является существенно неоднородной. Однако, в дальнейшем, чтобы не нарушать общепринятую терминологию, мы будем говорить о поверхности горения, имея в виду макроскопическую поверхность горения, не обладающую реальными неоднородностями, площадь которой равна площади поперечного сечения образца.

Массовые скорости уноса компонентов определяются соотношениями

$$m_{yi} = \rho_i S_i u_i + m_{di} \quad (4.50)$$

где $i = 1$ - связующее; $i = 2$ - дисперсные компоненты; ρ_i - плотность компонента; S_i - удельная поверхность горения компонента (отнесенная к единице площади плоского сечения образца ГКС); m_{di} - массовая скорость уноса с единицы поверхности ГКС недогоревших частиц компонентов, связанная с диспергированием поверхности горения и догоранием компонентов в газовой фазе

[2]. Отметим, что S_i отличаются от удельных поверхностей соответствующих исходных порошков, рассчитанных на единицу поверхности горения, а также отличаются от суммарной удельной площади сечения компонентов плоскостью, параллельной поверхности горения. В общем случае $S_1 + S_2 \geq 1$.

Аналогично, массовые скорости газификации компонентов определяются соотношением

$$m_i = m_i^S + m_i^g \quad (4.51)$$

где m_i^S, m_i^g - массовые скорости газификации компонента i , горящего соответственно на поверхности горения ГКС и в газодисперсной фазе.

Далее принимается, что уноситься с поверхности горения ГКС может только дисперсный наполнитель, т.е.

$$m_{дл} = m_1^g \equiv 0 \quad (4.52)$$

Из простых физических соображений следует, что тепловые потоки q_i к единице поверхности горения компонентов в составе ГКС при стационарном горении в общем случае зависят от давления p , удельных поверхностей S_i , скоростей разложения m_i и температур T_{Si} поверхностей горения компонентов:

$$q_i = q_i^0(p, m_1, m_2, S_1, S_2, T_{S1}, T_{S2}) \quad (4.53)$$

Вид функциональной связи (4.53) для конкретных моделей горения ГКС можно найти, например, в работах [43,140,141,156]; см. также гл.2.

Отметим, что здесь рассматривается нестационарное горение ГКС в осредненной по поверхности горения постановке. Т.е. считается, что в процессе горения компоненты ГКС участвуют через свои средние по поверхности горения параметры.

Так как процесс разложения частиц дисперсных компонентов происходит как на поверхности горения ГКС, так и в газодисперсной фазе после отрыва частицы от поверхности горения, то под скоростью m_2 в выражении (4.53) подразумевается скорость разложения частиц непосредственно у поверхности го-

рения.

Если полное сгорание частицы дисперсного компонента ГКС происходит на больших расстояниях от поверхности горения, в формулу (4.53) вместо величины m_2 должна входить величина m_2^S ; если же после отрыва частица быстро сгорает, не успевая далеко улететь от поверхности горения ГКС, в формуле (4.53) следует использовать $m_2 = m_2^S + m_2^g$. Последний случай соответствует горению ГКС в поле перегрузок или, когда $u_2^0/u_1^0 \sim 1$.

Функциональная связь (4.53) получена при следующих допущениях:

- температуры поверхности горения дисперсных компонентов T_{S2} и их скорости горения u_2 одинаковы для всех частиц, находящихся на поверхности горения ГКС и постоянны по поверхности горения частиц;
- температура поверхности горения связующего T_{S1} и скорость его горения u_1 одинаковы на всей поверхности горения связующего;
- температуры поверхностей горения связующего T_{S1} и дисперсных компонент T_{S2} отличаются.

Первые два допущения эквивалентны замене локальных значений параметров T_{Si} и u_i их осредненными значениями по соответствующим поверхностям.

Подобные допущения лежат в основе большинства моделей стационарного горения ГКС, начиная с работ [140,162], и, следовательно, имеют ту же область применения (см., например, [43]).

Кроме параметров, перечисленных в соотношении (4.53), тепловые потоки во всех известных моделях стационарного горения ГКС зависят от «среднего диаметра» сечения частиц дисперсных компонентов плоской поверхностью горения связующего. Легко видеть, что в силу статистической однородности ГКС «средний диаметр» сечения частиц дисперсного компонента остается постоянным при любых зависимостях скоростей горения от времени $u_1(t)$, $u_2(t)$. Таким

образом, он является постоянной характеристикой структуры ГКС и не входит в соотношение (4.53), где перечислены только переменные параметры.

Рассматриваемую настоящей работе модель следует рассматривать как феноменологическое обобщение на случай нестационарного горения ГКС известных моделей стационарного горения, использующих указанные допущения, в том числе и модели, разработанной в гл.2.

Все оценки инерционности различных составляющих процесса горения конденсированных систем, проведенные в работах [55,96], остаются справедливыми и для ГКС.

Как это принято в феноменологической теории нестационарного горения гомогенных конденсированных систем [55,96], ограничимся рассмотрением невысоких частот колебаний скорости горения, и будем считать газовую фазу и реакционный слой конденсированной фазы безынерционными. Отметим, что при этом прогретый слой к-фазы и неоднородности поверхности горения ГКС считаются инерционными.

Для ГКС условие безынерционности означает, что зависимости (4.53) будут справедливы как при стационарном, так и при нестационарном горении, так как они определяются малоинерционными процессами в газовой фазе.

Энергетические соотношения для поверхности разложения компонентов будут также безынерционными и могут быть записаны в виде

$$q_i(p, m_1, m_2, S_1, S_2, T_{S1}, T_{S2}) = \lambda_i \varphi_i + m_i \Delta H_i \quad (4.54)$$

где φ_i - градиент температуры в к-фазе у поверхности горения соответствующего компонента; ΔH_i - энтальпия газификации компонента, зависящая в общем случае от давления и температуры T_{Si} .

Формальное решение системы уравнений (4.54) относительно m_1, m_2 имеет вид

$$m_i = m_i(p, \varphi_1, \varphi_2, S_1, S_2, T_{S1}, T_{S2}) \quad (4.55)$$

Температуры T_{Si} определяются решением уравнений теплопроводности и химической кинетики для реакционного слоя к-фазы.

Считая реакционный слой к-фазы безынерционным, как и в феноменологической теории нестационарного горения Зельдовича-Новожилова [55,96], можно записать аналогично (4.55) соотношения, справедливые как при стационарном, так и при нестационарном горении:

$$T_{Si} = T_{Si}(p, \varphi_1, \varphi_2, S_1, S_2, m_1, m_2) \quad (4.56)$$

Из соотношений (4.52), (4.53) следуют основные «безынерционные» соотношения теории нестационарного горения ГКС, обобщающие теорию Зельдовича-Новожилова [55,96] на гетерогенные системы.

$$m_i = m_i(p, \varphi_1, \varphi_2, S_1, S_2) \quad (4.57)$$

$$T_{Si} = T_{Si}(p, \varphi_1, \varphi_2, S_1, S_2) \quad (4.58)$$

Рассмотрим нестационарное горение ГКС без учета теплового взаимодействия компонентов через к-фазу. Допущение об отсутствии теплового взаимодействия компонентов через к-фазу означает, что тепловые слои к-фазы компонентов в составе ГКС описываются теми же уравнениями, что и тепловые слои при индивидуальном горении компонентов:

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} + \frac{m_i}{\rho_i S_i} \frac{\partial T_i}{\partial x} = \kappa_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2}; x < 0 \quad (4.59)$$

$$x = -\infty: T_1 = T_2 = T_0; x = 0: T_1 = T_{S1}, T_2 = T_{S2}$$

m_i, T_{Si} - определяются феноменологическими соотношениями (4.57), (4.58). В частности, из уравнения (4.59) следует, что при стационарном горении ГКС у поверхности горения компонентов реализуется температурный профиль Михельсона и справедливо соотношение, известное из теории горения гомогенных конденсированных систем [55,96]:

$$S_i^0 \varphi_i^0 = (T_{Si}^0 - T_0) \frac{m_i^0}{\rho_i \kappa_i} \quad (4.60)$$

Для замыкания системы уравнений (1.9)-(1.12) необходимо задать соотно-

шения, определяющие изменение удельных поверхностей по времени $S_i(t)$.

Эти соотношения могут быть получены на основе какой-либо принятой модели выгорания частиц компонентов в предположении о их случайном распределении в объеме ГКС.

Для частного случая гармонически меняющегося давления в предположении, что связующее выгорает быстрее частиц дисперсных компонентов и $S_1 = const$, а поверхности горения частиц дисперсных компонентов в каждый момент времени имеют сферическую форму, функция $S_2(t)$ неявно получена в работе [45]. Этот случай подробно будет рассмотрен далее.

Зависимости (4.57), (4.58) могут быть получены так же, как в теории нестационарного горения гомогенных конденсированных систем [55,96] из стационарных зависимостей скорости горения от параметров, характеризующих ГКС.

В общем случае при нестационарном горении происходит независимое изменение параметров φ_i, S_i , поэтому, чтобы получить зависимости (4.57), (4.58) необходимо иметь, по крайней мере, четыре независимых параметра ГКС, изменение которых приводит к независимому изменению параметров m_i, S_i, T_{Si} на квазистационарном режиме горения.

Стационарная скорость горения безметалльной ГКС в общем случае зависит от давления, начальной температуры к-фазы T_0 , удельной поверхности S_0 частиц исходного порошка дисперсного компонента (ПХА), его массовой доли в ГКС μ_{AP} и т.д.:

$$m = m^0(p, T_0, S_0, \mu_{AP}, \alpha); m_1 = (1 - \mu_{AP})m^0; m_2 = \mu_{AP} m^0 \quad (4.61)$$

где α - набор всех остальных возможных параметров ГКС и внешнего воздействия, влияющих на скорость горения; градус у параметра относится к стационарному режиму.

Аналогичные зависимости существуют для удельных поверхностей горе-

ния компонентов

$$S_i = S_i^0(p, T_0, S_0, \mu_{AP}, \alpha) \quad (4.62)$$

и температур их поверхностей горения

$$T_{Si} = T_{Si}^0(p, T_0, S_0, \mu_{AP}, \alpha) \quad (4.63)$$

Эти зависимости могут быть получены экспериментально или теоретически, используя частные модели горения ГКС.

Для построения «безынерционных» соотношений из всех параметров α должен быть выбран один, удовлетворяющий условию

$$\frac{\partial(S_1^0, S_2^0, T_{S1}^0, T_{S2}^0)}{\partial(T_0, S_0, \mu_{AP}, \alpha)} \neq 0$$

В этом случае, решая совместно уравнения (4.60), (4.62) с учетом (4.63) относительно параметров $T_0, S_0, \mu_{AP}, \alpha$ и подставляя их в (4.61), (4.63), получим искомые зависимости (4.57), (4.58).

Если изменения параметров m_i, S_i, T_{Si} при любых изменениях состава и условий горения связаны некоторым соотношением, то для построения «безынерционных» соотношений достаточно знать зависимости стационарных параметров только от T_0, S_0, μ_{AP} . Это относится, например, к большинству моделей стационарного горения ГКС [19,43,108,140,147,156,162] (см. гл.2), а также к модели нестационарного горения ГКС, рассмотренной в работах [45,107], где дополнительное соотношение имеет простой вид

$$S_1 = \frac{\gamma}{\rho_1}(1 - \mu_{AP}) = const \quad (4.64)$$

4.2.2. Колебание скорости горения при гармонических колебаниях давления

Рассмотрим в линейном приближении функцию отклика скорости горения на гармонические изменения давления (4.5).

Введем обозначения для частных функций отклика

$$F(\omega) = \frac{\Delta m}{m} \bigg/ \frac{\Delta p}{p}; \quad f_i(\omega) = \frac{\Delta u_i}{u_i} \bigg/ \frac{\Delta p}{p}$$

$$\Phi_i(\omega) = \frac{\Delta S_i}{S_i} \bigg/ \frac{\Delta p}{p}; \quad G_i(\omega) = \Delta T_{Si} \bigg/ \frac{\Delta p}{p}$$

Для массовой скорости газификации можно записать

$$m_i = \rho_i S_i u_i \quad (4.65)$$

где удельные поверхности горения компонентов S_i учитывают и компоненты, горящие на поверхности горения и компоненты, горящие в газодисперсной фазе, после диспергирования частиц с поверхности горения ГКС.

С учетом (4.65) можно записать

$$\frac{\Delta m_i}{m_i} \bigg/ \frac{\Delta p}{p} = \Phi_i(\omega) + f_i(\omega)$$

Так как при малых колебаниях

$$\frac{\Delta m}{m} = (1 - \mu_{AP}) \frac{\Delta m_1}{m_1} + \mu_{AP} \frac{\Delta m_2}{m_2}$$

запишем функцию отклика скорости горения в виде

$$F(\omega) = (1 - \mu_{AP}) [f_1(\omega) + \Phi_1(\omega)] + \mu_{AP} [f_2(\omega) + \Phi_2(\omega)] \quad (4.66)$$

Очевидно, функция $F(\omega)$ должна удовлетворять естественному граничному условию

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} F(\omega) = \left(\partial \ln m^0 / \partial \ln p \right)_{T_0, S_0, \mu_{AP}} \equiv \nu$$

и должна быть ограничена при $\omega \rightarrow \infty$. Здесь ν - чувствительность стационарной скорости горения ГКС к давлению.

Отклик удельных поверхностей горения компонентов на изменение внешнего давления связан с изменением относительной линейной скорости горения компонентов и, следовательно, в линейном приближении функция отклика $\Phi_i(\omega)$ должна определяться общим соотношением

$$\Phi_i(\omega) = \psi_i [f_1(\omega) - f_2(\omega)] \quad (4.67)$$

где $\psi_i(\omega)$ - функции, зависящие от модели выгорания компонентов (см. (4.8), [45]).

Ограничимся рассмотрением предельного случая, когда диспергированные частицы компонентов сгорают в непосредственной близости от поверхности горения.

Если связующее выгорает быстрее дисперсного наполнителя и поверхность горения связующего может считаться постоянной для определения функций ψ_i могут быть использованы результаты работы [45]:

$$\psi_1 = 0; \psi_2(\delta, \Omega_d) = 1 - 3\delta Q(\Omega_d, \delta) \quad (4.68)$$

где

$$\begin{aligned} Q(\Omega_d, \delta) = & \frac{1}{6} + \frac{(1-\delta)^2}{3\delta} + i \frac{(1-\delta)^2}{\Omega_d} + \frac{1-4\delta(1-\delta)}{\Omega_d^2} + i \frac{2\delta(2-5\delta)}{\Omega_d^3} - \\ & \left[\frac{1-2\delta^2}{\Omega_d^2} + i \frac{2\delta(2+3\delta)}{\Omega_d^3} \right] \exp(-i\Omega_d) + i \frac{16\delta^2}{\Omega_d^3} \exp(i\Omega_d/2\delta) \cos(\Omega_d/2) + \\ & (1/2 - \delta/3) \left[1 - \frac{1 - \exp(-i\Omega_d \gamma_0)}{i\Omega_d \gamma_0} \right] \end{aligned} \quad (4.69)$$

γ_0 - коэффициент, порядка единицы; $\delta = u_2^0/u_1^0$; $\Omega_d = \omega d/u_1^0$; d - «средний диаметр» частиц дисперсного компонента в ГКС. Очевидно, u_1^0 равна линейной скорости горения ГКС в стационарном режиме.

Без учета взаимодействия тепловых слоев к-фаз компонентов, функции $f_i(\omega)$ определяются аналогично тому, как это делается в теории нестационарного горения гомогенных конденсированных систем [55,96].

Решая линеаризованные уравнения (4.59) в безразмерных переменных

$$\xi_i = \frac{u_i^0}{\kappa_i} x; \theta_i = \frac{T_i - T_0}{T_{Si}^0 - T_0} \text{ и удовлетворяя граничным условиям на } \xi_i = 0 \text{ и } \xi_i = \infty,$$

после простых преобразований с учетом (4.67) получим систему линейных уравнений относительно функций $f_n(\omega)$, $G_n(\omega)$ (здесь вместо индекса i ис-

пользован индекс $n = 1, 2$, чтобы не путать с мнимой единицей $i = \sqrt{-1}$):

$$f_n = a_n + \sum_{k=1}^2 b_{nk} [(1 + z_k)G_n - if_k z_k / \gamma_k] + (f_1 - f_2) \sum_{k=1}^2 (g_{nk} - \delta_{nk}) \psi_k \quad (4.70)$$

$$(T_{Sn}^0 - T_0)G_n = c_n + \sum_{k=1}^2 h_{nk} [(1 + z_k)G_n - if_k z_k / \gamma_k] + (f_1 - f_2) \sum_{k=1}^2 q_{nk} \psi_k \quad (4.71)$$

$$z_k = \frac{1}{2}(\gamma_k / R_k - 1) + iR_k; R_k = \sqrt{\frac{1}{8}(\sqrt{16\gamma_k^2 + 1} - 1)}; \gamma_k = \omega \kappa_k / (u_k^0)^2$$

где $\delta_{nk} = 1$ при $n = k$; $\delta_{nk} = 0$ при $n \neq k$;

$$\begin{aligned} a_n &= (\partial \ln m_n / \partial \ln p)_{\varphi, S}; b_{nk} = (\partial \ln m_n / \partial \ln \varphi_k)_{p, S}; g_{nk} = (\partial \ln m_n / \partial \ln S_k)_{p, \varphi}; \\ c_n &= (T_{Sn}^0 - T_0)^{-1} (\partial T_{Sn} / \partial \ln p)_{\varphi, S}; h_{nk} = (T_{Sn}^0 - T_0)^{-1} (\partial T_{Sn} / \partial \ln \varphi_k)_{p, S}; \\ q_{nk} &= (T_{Sn}^0 - T_0)^{-1} (\partial T_{Sn} / \partial \ln S_k)_{p, \varphi}; \end{aligned} \quad (4.72)$$

Введем $E_\beta = (\ln m_1, \ln m_2, \ln S_1, \ln S_2, T_{S1}, T_{S2})$; $\varepsilon_\sigma = (\ln p, T_0, \ln S_0, \mu_{AP}, \alpha)$, где $\beta = 1, \dots, 6$; $\sigma = 1, \dots, 5$. Частные производные, входящие в уравнения (4.70), (4.71) находятся решением системы линейных уравнений

$$\frac{\partial E_\beta^0}{\partial \varepsilon_\sigma} = \sum_{k=1}^2 \left(\frac{\partial E_\beta}{\partial \ln \varphi_k} \frac{\partial \ln \varphi_k^0}{\partial \varepsilon_\sigma} + \frac{\partial E_\beta}{\partial \ln S_k} \frac{\partial \ln S_k^0}{\partial \varepsilon_\sigma} \right) + \frac{\partial E_\beta}{\partial \varepsilon_\sigma} \delta_{1\sigma}$$

где производные $\frac{\partial E_\beta}{\partial \varepsilon_\sigma}$ определяются из стационарных зависимостей (4.60)-(4.63).

Так, например, из (4.61) следует, что $\frac{\partial \ln m_i^0}{\partial \varepsilon_\sigma} = \frac{\partial \ln m^0}{\partial \varepsilon_\sigma}$ для $\sigma \neq 4$; а при

$\sigma = 4$:

$$\frac{\partial \ln m_1^0}{\partial \mu_{AP}} = \frac{\partial \ln m^0}{\partial \mu_{AP}} - \frac{1}{1 - \mu_{AP}}; \frac{\partial \ln m_2^0}{\partial \mu_{AP}} = \frac{\partial \ln m^0}{\partial \mu_{AP}} + \frac{1}{\mu_{AP}} \quad (4.73)$$

Диагональные члены матриц b_{ij} , g_{ij} , q_{ij} и h_{ij} описывают влияние параметров (φ_i, S_i) горящего компонента ГКС на массовую скорость горения этого же компонента. Недиагональные члены матриц b_{ij} , g_{ij} , q_{ij} и h_{ij} ($i \neq j$) описывают

влияние параметров одного горящего компонента ГКС на горение другого. Это позволяет назвать матрицы b_{ij} , g_{ij} , q_{ij} и h_{ij} матрицами влияния или корреляторами.

Если матрицы b_{ij} , g_{ij} , q_{ij} и h_{ij} - диагональные ($b_{ij}=g_{ij}=q_{ij}=h_{ij}=0$ для $i \neq j$), взаимное влияние компонентов при горении ГКС отсутствует (т.е. градиент температуры и поверхность горения одного компонента не влияют на скорость горения другого компонента).

4.2.3. Независимое горение компонентов

Рассмотрим предельный случай, когда горение каждого компонента происходит независимо в соответствии с теорией нестационарного горения гомогенных конденсированных систем [55,96]. И, кроме того, будем полагать, что площадь S_i поверхности горения компонента не влияет на его линейную скорость горения и на температуру его поверхности горения.

В этом случае

$$g_{ij} = \delta_{ij}; q_{ij} = 0 \quad (4.74)$$

и

$$b_{ij} = h_{ij} = 0 \text{ для } i \neq j \quad (4.75)$$

При этом, для диагональных элементов матриц b_{ij} и h_{ij} и для матриц a_i и c_i имеем обычные соотношения [55,96]

$$\begin{aligned} b_{ii} &= \frac{k_i}{k_i + r_i - 1}; \quad h_{ii} = \frac{r_i}{k_i + r_i - 1} \\ a_i &= \frac{\nu_i(r_i - 1) - \mu_i k_i}{k_i + r_i - 1}; \quad c_i = \frac{\mu_i(k_i - 1) - \nu_i r_i}{k_i + r_i - 1} \end{aligned} \quad (4.76)$$

В рассматриваемом случае модель нестационарного горения ГКС аналогична модели нестационарного горения СКС с параллельным горением компонентов, исследованной в разделе 4.1.1. И там и здесь взаимодействие горящих

компонентов проявляется только в изменении их поверхностей горения.

Сравнивая зависимости (4.8) и (4.67) ($\Phi_2 \equiv F_S$), видно, что отличия в поведении нестационарных скоростей горения СКС (рис.4.1a) и ГКС в одинаковых условиях могут быть связаны только с отличием функций $\psi_2(\omega)$.

Для СКС (рис.4.1a), как следует из зависимости (4.8), функция ψ_2 определяется соотношением

$$\psi_2(\Omega) = \frac{1 - \exp(-i\Omega\tau_0)}{i\Omega\tau_0} \quad (4.77)$$

На рис.4.20, 4.21 для сравнения приведены зависимости действительных и мнимых частей функций ψ_2 для СКС с параллельным горением компонентов (зависимость (4.77)) и ГКС с дисперсными компонентами при разных значениях параметра $\delta \leq 1$ (зависимости (4.68), (4.69)). В качестве аргумента на рис.4.20, 4.21 используется $\Omega_a = \Omega\tau_0$ для СКС и $\Omega_a = \Omega_d$ для ГКС. Рис.4.20, 4.21 показывают, что для $0.5 \leq \delta \leq 1$ функции $\psi_2(\Omega_a)$ для СКС и ГКС отличаются незначительно. Это означает, что для одинаковых моделей горения и взаимодействия компонентов поведение массовых скоростей горения СКС (рис.4.1a) и ГКС также будет одинаковым. Таким образом, результаты, полученные в разделе 4.1.1 для СКС с параллельным горением компонентов справедливы и для ГКС с дисперсными компонентами. Это относится, в том числе и для переходных процессов при ступенчатом изменении (уменьшении давления).

Введем два параметра: параметр $d_0 = d u_1^0 / \kappa_1$, который имеет смысл отношения некоторого «среднего размера» частиц дисперсного компонента к толщине прогретого слоя в связующем, и параметр $\chi = \kappa_1 / \kappa_2$, равный отношению коэффициентов температуропроводности связующего и дисперсного компонента.

В качестве примера рассмотрим переходной процесс при ступенчатом уменьшении давления для ГКС, имеющих следующие параметры:

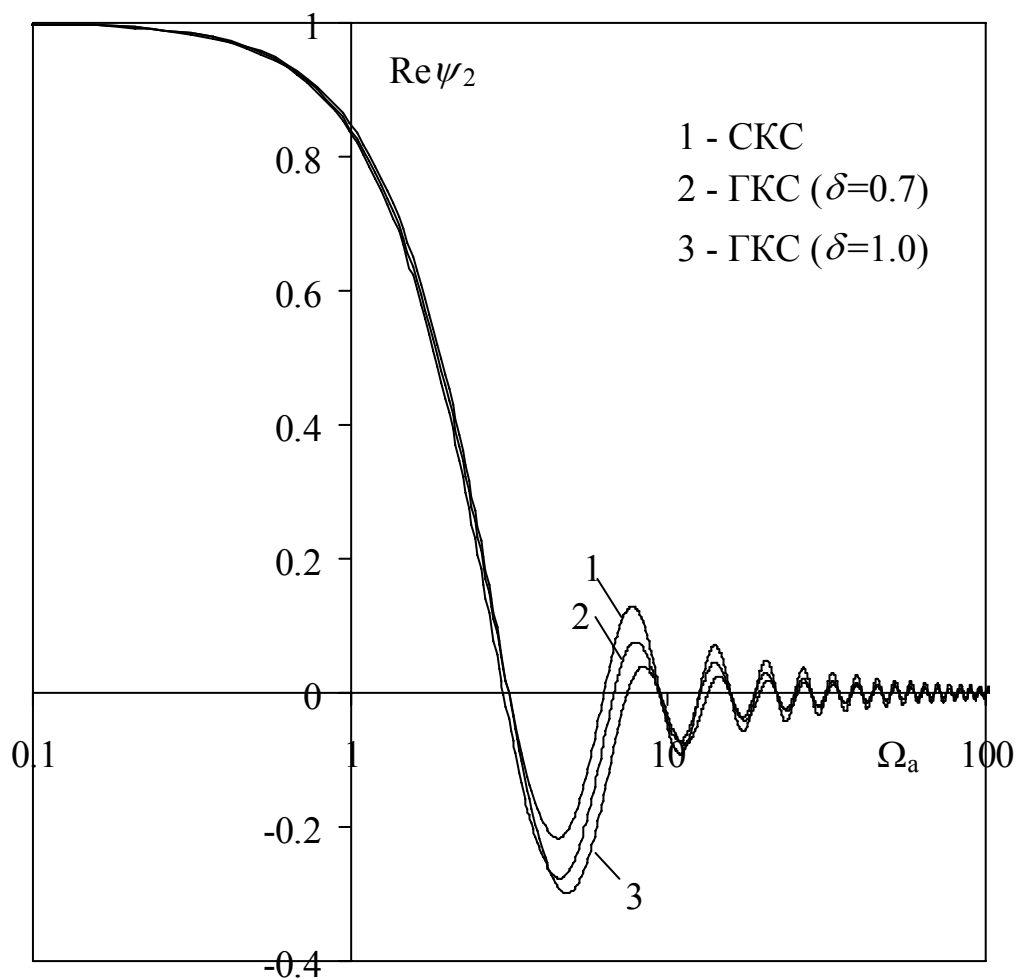


Рис.4.20. Зависимость действительной части функции ψ_2 от безразмерной частоты Ω_a (для СКС $\Omega_a = \Omega \tau_0$; для ГКС $\Omega_a = \Omega_d$)

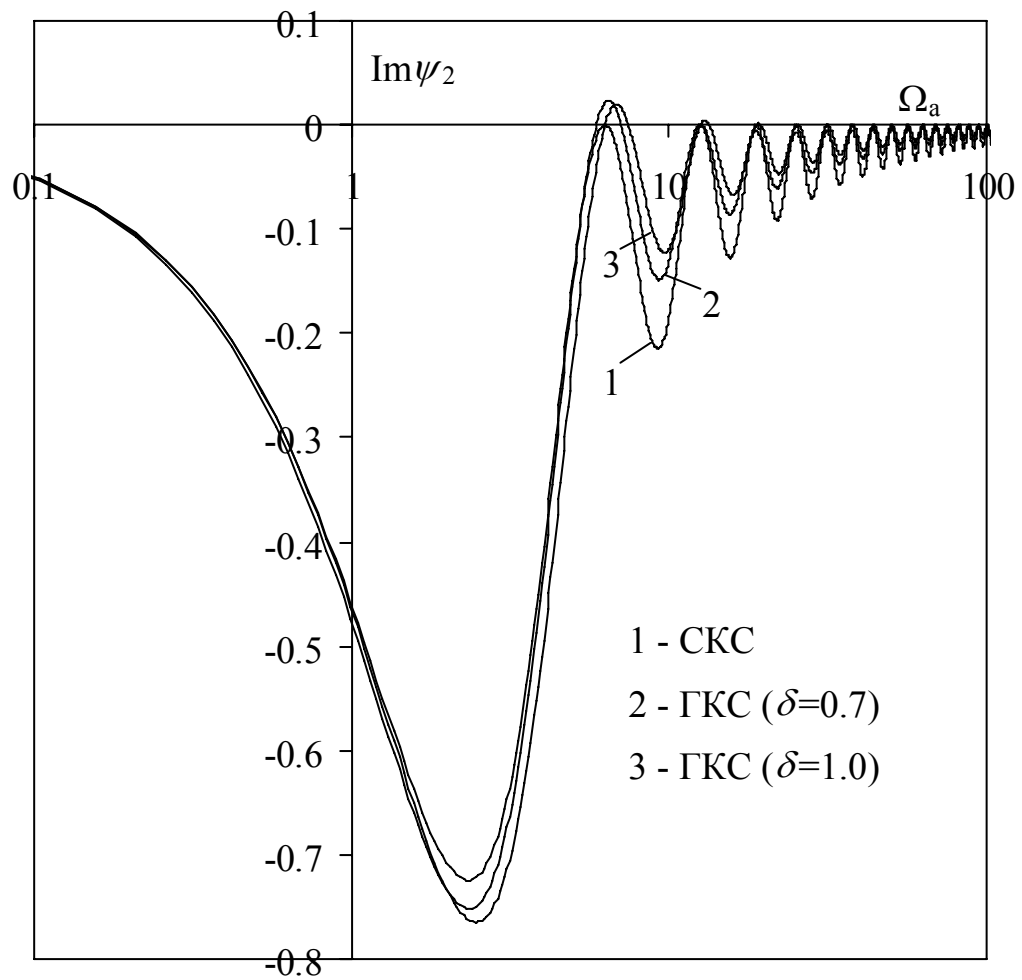


Рис.4.21. Зависимость мнимой части функции ψ_2 от безразмерной частоты Ω_a (для СКС $\Omega_a = \Omega \tau_0$; для ГКС $\Omega_a = \Omega_d$)

$\mu_{AP} = 0.75; \chi = 1; \nu_1 = \nu_2 = 2/3; k_1 = k_2 = 1.5; r_1 = r_2 = 0.5; \mu_1 = \mu_2 = 1/6$ и $\delta \leq 1$.

Очевидно, рассматриваемая ГКС по составу аналогична СКС С, исследованной в разделе 4.1.1.2.

На рис.4.22 приведена зависимость $\Delta\tau(d_0)$ длительности переходного процесса при ступенчатом уменьшении давления для рассматриваемой ГКС при разных значениях параметра δ . При $d_0 > 2$ эта зависимость является линейной: $\Delta\tau = a_* + b_*d_0$, причем, коэффициент пропорциональности b_* близок к единице (что согласуется с данными работы [59]), и слабо зависит от δ , а коэффициент a_* увеличивается с уменьшением параметра δ .

Для сравнения на рис.4.22 приведены зависимости $\Delta\tau(\tau_0)$ для СКС С (раздел 4.1.1.2) при $\tau_0 = d_0$ и тех же значениях параметра δ . Видно, что при одинаковых δ зависимости для СКС С и ГКС практически совпадают. Это говорит о том, что функции ψ_2 , определенные формулами (4.68), (4.69) и (4.77) дают практически одинаковый результат. Изменением $\Delta\tau$ с изменением параметра δ связано, в первую очередь, с зависимостью $f_2(\omega\kappa_2/(u_2^0)^2) = f_2(\Omega/\chi\delta^2)$ функции отклика линейной скорости горения медленногорящего компонента.

4.2.4. Крупнодисперсные частицы наполнителя

Нестационарное горение гомогенных систем связано только с инерционностью прогретого слоя конденсированной и газовой фаз. В отсутствии этой инерционности горение гомогенных конденсированных систем протекало бы квазистационарно. Совсем по-другому обстоит дело при горении ГКС. Нестационарное горение ГКС возможно даже в отсутствии тепловой инерционности конденсированной и газовой фаз. Это связано с тем, что перестройка поверхностей горения компонентов ГКС требует определенного времени, в течение которого они отличаются от соответствующих значений при квазистационарном

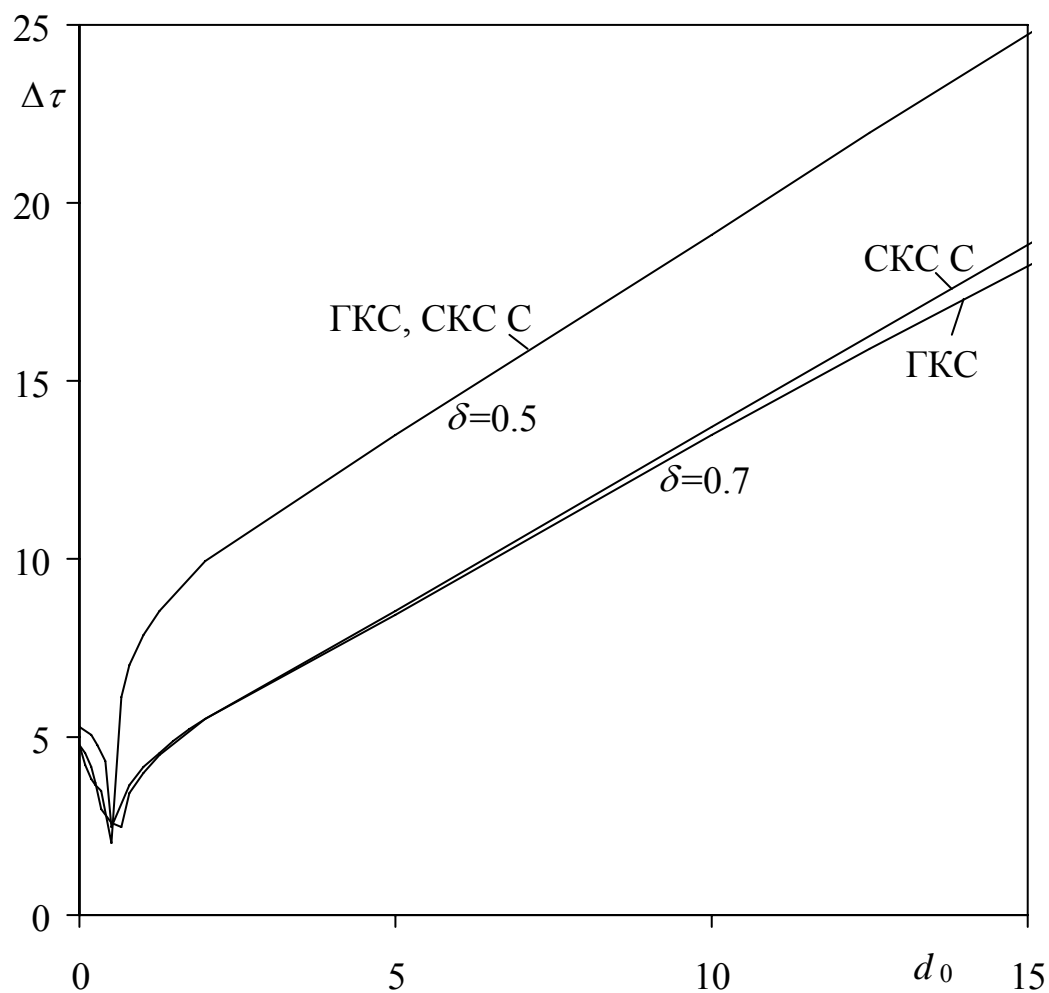


Рис.4.22. Зависимость от d_0 длительности переходного процесса горения ГКС при скачкообразном падении давления для разных значений параметра δ ($\mu_{AP} = 0.75$; $\chi = 1$; $\nu_1 = \nu_2 = 2/3$; $k_1 = k_2 = 1.5$; $r_1 = r_2 = 0.5$; $\mu_1 = \mu_2 = 1/6$).

горении. В результате массовые потоки горючего и окислителя с единицы поверхности горения ГКС, а следовательно и структура диффузионного пламени вокруг частиц дисперсных компонентов также отличаются от квазистационарных и изменяются с течением времени. В конечном счете, это ведет к нестационарному изменению тепловых потоков к поверхностям горения компонентов и к нестационарному изменению скоростей горения компонентов. Все это указывает на то, что нестационарное горение ГКС существенно отличается от нестационарного горения гомогенных конденсированных систем и определяется не только (а иногда и не столько) тепловой инерционностью к-фазы, но и инерционностью структуры поверхности горения ГКС в целом.

Чтобы проиллюстрировать сказанное, рассмотрим предельный случай нестационарного горения ГКС с дисперсными компонентами.

Будем считать, что ГКС содержит крупнодисперсные частицы, например, ПХА, средний диаметр которых существенно превышает толщину прогретого слоя в связующем:

$$d_0 = d u_1^0 / \kappa_1 \gg 1 \quad (4.78)$$

При этом будем рассматривать относительно медленные процессы, в которых характерное время Δt изменения параметров удовлетворяет условию

$$\kappa_1 / u_1^{02} \ll \Delta t \sim d / u_1^0 \quad (4.79)$$

Соответственно, безразмерное характерное время $\Delta \tau = \Delta t u_1^{02} / \kappa_1$ удовлетворяет условию

$$1 \ll \Delta \tau \sim d_0 \quad (4.80)$$

Для $\kappa_1 = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ и $u_1^0 = 0.5 \text{ см/с}$ условиям (4.78)-(4.80) удовлетворяют частицы, имеющие $d \gg 30 \text{ мкм}$ и процессы, имеющие $\Delta t \gg 6 \cdot 10^{-3} \text{ с}$; для $u_1^0 = 1 \text{ см/с}$ эти условия удовлетворяются при $d \gg 15 \text{ мкм}$ и $\Delta t \gg 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ с}$. Чем выше скорость горения ГКС, тем более широкий диапазон частиц наполнителя и процессов удовлетворяет условиям (4.78)-(4.80). Таким образом, результаты этого раз-

дела применимы, в первую очередь, к быстрогорящим ГКС.

4.2.4.1. Функции отклика

Феноменологическая модель нестационарного горения ГКС описывается уравнениями (4.57) и (4.58). Рассмотрим к каким следствиям приводит эта модель, если выполняются условия (4.78)-(4.80).

Левая часть условий (4.79), (4.80) означает, что тепловые процессы в к-фазе компонентов происходят квазистационарно и, следовательно, для них можно записать обычное условие [55,96]:

$$\varphi_i^0 = (T_{Si}^0 - T_0) \frac{u_i^0}{\kappa_i} \quad (4.81)$$

Подставляя (4.81) в (4.57), (4.58), получим соотношения

$$u_i = u_i(p, T_0, S_1, S_2) \quad (4.82)$$

$$T_{si} = T_{si}(p, T_0, S_1, S_2) \quad (4.83)$$

Эти соотношения справедливы как при стационарном, так и при нестационарном горении ГКС, удовлетворяющем условиям (4.79), (4.80).

Отметим, что, хотя тепловые процессы в к-фазе ГКС происходят квазистационарно, сам процесс горения ГКС, описываемый соотношениями (4.82), (4.83) является нестационарным. Это связано с нестационарным изменением поверхностей горения компонентов и, следовательно, с нестационарным соотношением расходов горючего и окислителя.

Для обычных моделей горения ГКС имеет место соотношение (4.64), которое соответствует имеющимся экспериментальным данным [142,143]. Кроме того, в стационарных условиях для удельной поверхности горения дисперсного компонента имеет место соотношение

$$S_2^0 = S_2^0(u_1^0, u_2^0, d, \mu_{AP}) \quad (4.84)$$

Это соотношение следует из общих соображений, согласно которым изме-

нение поверхности горения дисперсного компонента связано с разницей в линейных скоростях горения связующего и частицы. Конкретные виды этих зависимостей получены в работах [46,108,140] и др. (см. гл.2).

Подставляя (4.64), (4.84) в (4.82), (4.83), получим соотношения для стационарных параметров горения ГКС

$$u_i^0 = u_i^0(p, T_0, d, \mu_{AP}) \quad (4.85)$$

$$T_{si}^0 = T_{si}^0(p, T_0, d, \mu_{AP}) \quad (4.86)$$

Отметим, что соотношения (4.85), (4.86) являются частным случаем соотношений (4.62), (4.63). Вместо удельной поверхности исходного порошка S_0 здесь используется, связанный с ней диаметр частиц d : $S_0 = 6/\rho_2 d$. Дополнительные параметры α в соотношениях (4.85), (4.86) отсутствуют; это связано с допущением о квазистационарности тепловых процессов в к-фазе.

Таким образом, нестационарное изменение линейных скоростей горения компонентов для ГКС и процессов, удовлетворяющих условию (4.80), связано с нестационарным изменением давления и удельных поверхностей горения компонентов и в соответствии с (4.82) может быть записано в виде

$$\frac{\Delta u_i}{u_i} = (\partial \ln u_i / \partial \ln p)_{S_1, S_2} \frac{\Delta p}{p} + (\partial \ln u_i / \partial \ln S_2)_{S_1, p} \frac{\Delta S_2}{S_2} \quad (4.87)$$

Здесь учтено условие (4.64).

Заметим, что в силу тепловой безынерционности к-фазы для рассматриваемых процессов, изменение температуры поверхности горения компонентов не будет влиять на процесс горения; это следует из соотношений (4.85), (4.86). Таким образом, для описания нестационарного процесса горения ГКС в рассматриваемом предельном случае достаточно одних соотношений (4.82) разработанной выше феноменологической модели.

В соответствии с соотношением (4.87) и определением функций отклика, можно записать

$$f_i = u_i^p + u_i^s \Phi_2$$

где введены обозначения

$$u_i^p = \left(\frac{\partial \ln u_i}{\partial \ln p} \right)_{S_1, S_2}; \quad u_i^s = \left(\frac{\partial \ln u_i}{\partial \ln S_2} \right)_{p, S_1} \quad (4.88)$$

Учитывая (4.67), получим систему линейных уравнений относительно функций отклики f_i :

$$f_i = u_i^p + u_i^s \psi_2 (f_1 - f_2)$$

которая имеет решения

$$f_1 = \frac{u_1^p + (u_1^p u_2^s - u_2^p u_1^s) \psi_2}{1 + (u_2^s - u_1^s) \psi_2} \quad (4.89)$$

$$f_2 = \frac{u_2^p + (u_1^p u_2^s - u_2^p u_1^s) \psi_2}{1 + (u_2^s - u_1^s) \psi_2} \quad (4.90)$$

Подставляя это в соотношения (4.67), получим

$$\Phi_2 = \frac{(u_1^p - u_2^p) \psi_2}{1 + (u_2^s - u_1^s) \psi_2} \quad (4.91)$$

Таким образом, функция отклика массовой скорости горения ГКС в рассматриваемом предельном случае (4.79) определяется соотношениями (4.66), (4.89)-(4.91).

Учитывая, что

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} F(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow 0} f_1(\omega) = \nu$$

и, как следует из (4.68), (4.69) и (4.77),

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \psi_2(\omega) = 1$$

из соотношения (4.89) получим условие, которому должны удовлетворять постоянные u_i^p , u_i^s

$$(u_1^p - \nu)(1 + u_2^s) = (u_2^p - \nu)u_1^s \quad (4.92)$$

Отметим, что тривиальный случай $u_1^p = \nu$ и $u_2^p = \nu$ не представляет интереса, так как он приводит к постоянной $F(\omega)$, не зависящей от частоты ω .

4.2.4.2. Частные производные

Для определения частных производных, входящих в соотношения (4.87)-(4.92), по аналогии с работой [96] воспользуемся свойствами якобиана:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln u_i}{\partial \ln p} \right)_{S_1, S_2} &= \frac{\partial(\ln u_i^0, \ln S_2^0)}{\partial(\ln p, \ln S_2^0)} = \frac{\partial(\ln u_i^0, \ln S_2^0) \partial(\ln p, \ln d)}{\partial(\ln p, \ln S_2^0) \partial(\ln p, \ln d)} = \\ &= \frac{\partial(\ln u_i^0, \ln S_2^0)}{\partial(\ln p, \ln d)} \frac{1}{\partial(\ln S_2^0, \ln d)_{p, S_1}} \\ \left(\frac{\partial \ln u_i}{\partial \ln S_2} \right)_{p, S_1} &= \frac{\partial(\ln u_i^0, \ln p)}{\partial(\ln S_2^0 p, \ln p)} = \frac{\partial(\ln u_i^0, \ln p) \partial(\ln p, \ln d)}{\partial(\ln S_2^0, \ln p) \partial(\ln p, \ln d)} = \\ &= \frac{\partial(\ln u_i^0, \ln p)}{\partial(\ln p, \ln d)} \frac{1}{\partial(\ln S_2^0, \ln d)_{p, S_1}} \end{aligned}$$

Таким образом, имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln u_i}{\partial \ln p} \right)_{S_1, S_2} &= \\ &= \left[\left(\frac{\partial \ln u_i^0}{\partial \ln p} \right)_{d, S_1} \left(\frac{\partial \ln S_2^0}{\partial \ln d} \right)_{p, S_1} - \left(\frac{\partial \ln u_i^0}{\partial \ln d} \right)_{p, S_1} \left(\frac{\partial \ln S_2^0}{\partial \ln p} \right)_{d, S_1} \right] / \left(\frac{\partial \ln S_2^0}{\partial \ln d} \right)_{p, S_1} \end{aligned} \quad (4.93)$$

$$\left(\frac{\partial \ln u_i}{\partial \ln S_2} \right)_{p, S_1} = \left(\frac{\partial \ln u_i^0}{\partial \ln d} \right)_{p, S_1} / \left(\frac{\partial \ln S_2^0}{\partial \ln d} \right)_{p, S_1} \quad (4.94)$$

Для дальнейшего уточним понятие удельных поверхностей S_i компонентов.

Как указывалось в гл.2, каждая частица ПХА на поверхности горения может рассматриваться как элементарная «бунзеновская горелка», имеющая внутренний диаметр, равный диаметру сечения частицы поверхностью горения ГКС и наружный диаметр, равный среднему диаметру ячейки, включающей в себя сечение частицы и соответствующую (присоединенную к ней) часть поверхно-

сти горения связующего. Горение такой ГКС (в том числе и нестационарное) осредненно можно рассматривать как горение характерной (средней) ячейки поверхности горения ГКС. Математически диффузионное пламя над этой ячейкой может быть описано, например, моделью Бурке-Шумана [43,44,54].

Таким образом, под поверхностями S_1 , S_2 , понимаются, соответственно, поверхность горения связующего и поверхность горения частицы в одной характерной ячейке поверхности горения ГКС. В дальнейшем, чтобы различать удельные поверхности и поверхности, приходящиеся на одну элементарную ячейку поверхности горения ГКС, для последних будем использовать строчные символы s_1 и s_2 , соответственно. Очевидно, $S_1 = n_s s_1$, $S_2 = n_s s_2$, где n_s – число элементарных ячеек на поверхности горения ГКС. Очевидно, для статистически однородной ГКС n_s равно числу сечений частиц ПХА, приходящихся на единицу площади любого плоского сечения ГКС. Это означает, что параметр n_s является постоянной характеристикой ГКС, одинаковой как при стационарном, так и при нестационарном горении ГКС. Отсюда следует, что $\Delta S_i / S_i = \Delta s_i / s_i$.

Таким образом, в дальнейшем будем считать, что в феноменологические соотношения (4.82), (4.83) входят площади s_1 и s_2 .

Для одинаковых частиц ПХА, имеющих диаметр d : $n_s = nd$, где n – число частиц ПХА в единице объема ГКС. Учитывая (4.64), а также очевидное соотношение

$n = 6\gamma\mu_{AP} / \pi\rho_2 d^3$, окончательно получим

$$s_1 = d^2 (\pi\rho_2 / 6\rho_1) (1 - \mu_{AP}) / \mu_{AP} \quad (4.95)$$

Используя (4.95), определим производные $(\partial / \partial \ln d)_{p, s_1}$, которые берутся при постоянном значении s_1 . Это означает, что d и μ_{AP} при дифференцировании нельзя считать независимыми:

$$\left(\frac{\partial}{\partial \ln d} \right)_{p, s_1} = \left(\frac{\partial}{\partial \ln d} \right)_{p, \mu_{AP}} + \left(\frac{\partial}{\partial \mu_{AP}} \right)_{p, d} \left(\frac{\partial \mu_{AP}}{\partial \ln d} \right)_{s_1} \quad (4.96)$$

Из соотношения (4.95) следует, что

$$\left(\frac{\partial \mu_{AP}}{\partial \ln d} \right)_{S_1} = 2\mu_{AP}(1 - \mu_{AP}) \quad (4.97)$$

Таким образом, из (4.96), (4.97) имеем

$$\left(\frac{\partial}{\partial \ln d} \right)_{p, S_1} = \left(\frac{\partial}{\partial \ln d} \right)_{p, \mu_{AP}} + 2\mu_{AP}(1 - \mu_{AP}) \left(\frac{\partial}{\partial \mu_{AP}} \right)_{p, d} \quad (4.98)$$

Формально, соотношения (4.85), (4.86) могут быть получены экспериментально, сжиганием ГКС в стационарных условиях при разных значениях соответствующих параметров. Как показано выше, в рассматриваемом приближении соотношение (4.86) при расчете нестационарного горения можно не учитывать, поэтому рассмотрим только стационарные скорости горения (4.85).

Очевидно, в стационарных условиях линейная скорость горения связующего в рассматриваемой модели всегда равна линейной скорости горения ГКС

$$u_1^0 = u^0 \quad (4.99)$$

Средняя линейная скорость горения частиц ПХА при стационарном горении ГКС может быть получена из условия неразрывности состава [43,140]:

$$\rho_2 u_2^0 s_2^0 n_s = \mu_{AP} \mathcal{M}^0 \quad (4.100)$$

Учитывая данное выше определение n_s , из соотношения (4.100) получим

$$u_2^0 = (\pi/6) (d^2 / s_2^0) u^0 \quad (4.101)$$

Из соотношений (4.99), (4.101) следует, что

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln u_1^0}{\partial \ln p} \right)_{d, S_1} &= \left(\frac{\partial \ln u^0}{\partial \ln p} \right)_{T_0, d, \mu_{AP}} \\ \left(\frac{\partial \ln u_1^0}{\partial \ln d} \right)_{p, S_1} &= \left(\frac{\partial \ln u^0}{\partial \ln d} \right)_{p, S_1} \end{aligned} \quad (4.102)$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \ln u_2^0}{\partial \ln p}\right)_{d,S_1} &= \left(\frac{\partial \ln u^0}{\partial \ln p}\right)_{T_0,d,\mu_{AP}} - \left(\frac{\partial \ln S_2^0}{\partial \ln p}\right)_{d,S_1} \\ \left(\frac{\partial \ln u_2^0}{\partial \ln d}\right)_{p,S_1} &= 2 + \left(\frac{\partial \ln u^0}{\partial \ln d}\right)_{p,S_1} - \left(\frac{\partial \ln S_2^0}{\partial \ln d}\right)_{p,S_1}\end{aligned}\quad (4.103)$$

Введем постоянные, характеризующие чувствительность стационарной линейной скорости горения ГКС к изменению различных параметров

$$\nu = \left(\frac{\partial \ln u^0}{\partial \ln p}\right)_{T_0,d,\mu_{AP}}; \quad \sigma = \left(\frac{\partial \ln u^0}{\partial \ln d}\right)_{p,T_0,\mu_{AP}}; \quad \alpha = 2(1 - \mu_{AP}) \left(\frac{\partial \ln u^0}{\partial \ln \mu_{AP}}\right)_{p,T_0,d} \quad (4.104)$$

Например, для металлизированных ГКС, имеющих $\mu_{AP} \approx 0.4$ и $\mu_{AI} = 0.18 \dots 0.4$ в работе [41,67] получено $\sigma = -0.37 \dots -0.6$.

Обозначим

$$s^p = \left(\frac{\partial \ln S_2^0}{\partial \ln p}\right)_{d,S_1}; \quad s^d = \left(\frac{\partial \ln S_2^0}{\partial \ln d}\right)_{p,S_1} \quad (4.105)$$

Тогда, параметры (4.88) с учетом (4.93), (4.94), (4.98), (4.102)-(4.105) можно записать в виде

$$u_1^p = \nu - (\sigma + \alpha)s^p/s^d \quad (4.106)$$

$$u_2^p = \nu - (2 + \sigma + \alpha)s^p/s^d \quad (4.107)$$

$$u_1^s = (\sigma + \alpha)/s^d \quad (4.108)$$

$$u_2^s = (2 + \sigma + \alpha)/s^d - 1 \quad (4.109)$$

Легко видеть, что при этом условие (4.92) выполняется тождественно.

С учетом (4.106)-(4.109) соотношения (4.89)-(4.91) можно записать в виде

$$f_1 = \nu - (\sigma + \alpha)(s^p/s^d) + \frac{2(s^p/s^d)(\sigma + \alpha)/s^d}{1 + (2/s^d - 1)\psi_2} \psi_2 \quad (4.110)$$

$$f_2 = \nu - (2 + \sigma + \alpha)(s^p/s^d) + \frac{2(s^p/s^d)[(2 + \sigma + \alpha)/s^d - 1]}{1 + (2/s^d - 1)\psi_2} \psi_2 \quad (4.111)$$

$$\Phi_2 = \frac{2(s^p/s^d)}{1 + (2/s^d - 1)\psi_2} \psi_2 \quad (4.112)$$

Из соображений размерности можно записать

$$s_2^0 = d^2 \overline{s_2^0}(p, T_0, d, \mu_{AP}) \quad (4.113)$$

где $\overline{s_2^0}(p, T_0, d, \mu_{AP})$ - безразмерная функция.

Например, если считать, что средняя поверхность горения частицы ПХА имеет сферическую форму [43,140,162], то

$$\overline{s_2^0} = (\pi/6) [1 + (2h/d)^2] \quad (4.114)$$

где $h(p, T_0, d, \mu_{AP})$ - высота, на которую поверхность частицы ПХА выступает над поверхностью горения связующего. По-видимому, функцию $h(p, T_0, d, \mu_{AP})$ и, следовательно $\overline{s_2^0}(p, T_0, d, \mu_{AP})$, можно найти экспериментально, наблюдая за поверхностью горения ГКС либо в процессе горения, либо после гашения. Такие наблюдения описаны, например, в работах [127,142,143] и носят, к сожалению, только качественный характер; надежные данные, позволяющие найти соответствующие количественные характеристики, в настоящее время отсутствуют.

Из соотношений (4.110)-(4.112) видно, что для рассматриваемой модели (без учета тепловой инерционности к-фазы) отсутствуют резонансные режимы горения ГКС. Вместе с тем, если $s^d \neq 2$, знаменатель соотношений (4.110)-(4.112) будет функцией частоты. Это означает, что при определенной частоте функции $f_1(\omega)$, $f_2(\omega)$ могут иметь экстремумы и, следовательно, на этой частоте возможно усиление колебаний скорости горения ГКС.

Если $s^d = 2$, т.е. безразмерная функция $\overline{s_2^0}$ не зависит от d , то соотношения (4.110)-(4.112) упрощаются и принимают вид

$$\begin{aligned} f_1 &= \nu + (\psi_2 - 1)(\sigma + \alpha)s^p/2 \\ f_2 &= \nu - s^p + (\psi_2 - 1)(\sigma + \alpha)s^p/2 \\ \Phi_2 &= s^p \psi_2 \end{aligned} \quad (4.115)$$

4.2.4.3. Результаты моделирования

Рассмотрим переходной процесс при ступенчатом уменьшении давления. Расчет переходного процесса проводился в линейном приближении с помощью Фурье-разложения по алгоритму, описанному в разделе 4.1.1. Безразмерное время в этих расчетах определялось как $\tau = tu_1^0/d$.

В расчетах использовалась функция отклика (4.77) для описания поверхности горения частиц ПХА. Как показано в разделе 4.2.3, это не приводит к заметной ошибке по сравнению с функцией отклика (4.68), (4.69). Этот вывод подтверждается и прямыми расчетами для функций (4.68), (4.69).

Результаты расчетов представлены на рис.4.23 и соответствуют следующим значениям основных параметров ГКС: $\alpha + \sigma = -0.27$; $s^p = -0.5$; $s^d = 1.7$; $\mu_{AP} = 0.75$. Этот вариант считается базовым.

Расчет показывает, что сразу после падения давления скорость горения ГКС скачком уменьшается до некоторого значения и в дальнейшем уменьшается практически линейно по времени. В конце этого участка скорость горения достигает минимального значения, которое меньше, чем стационарная скорость горения ГКС при конечном давлении. После этого скорость горения асимптотически стремится к своему конечному стационарному уровню. Учет инерционности к-фазы приведет к некоторому сглаживанию полученной зависимости.

В работе [59] приведены экспериментальные данные по изменению светимости продуктов сгорания ГКС от времени при резком изменении давления.

Светимость пламени ГКС является, главным образом, функцией температуры продуктов сгорания. Рассмотрим, как изменяется температура продуктов сгорания при нестационарном горении ГКС. Термодинамическая температура зависит от отношения масс продуктов разложения горючего и окислителя, образовавших продукты сгорания ГКС. Для мгновенной термодинамической температуры можно записать $T_t = T_t(\alpha_m)$ где $\alpha_m = m_1/m_2$; m_1, m_2 - массовые ско-

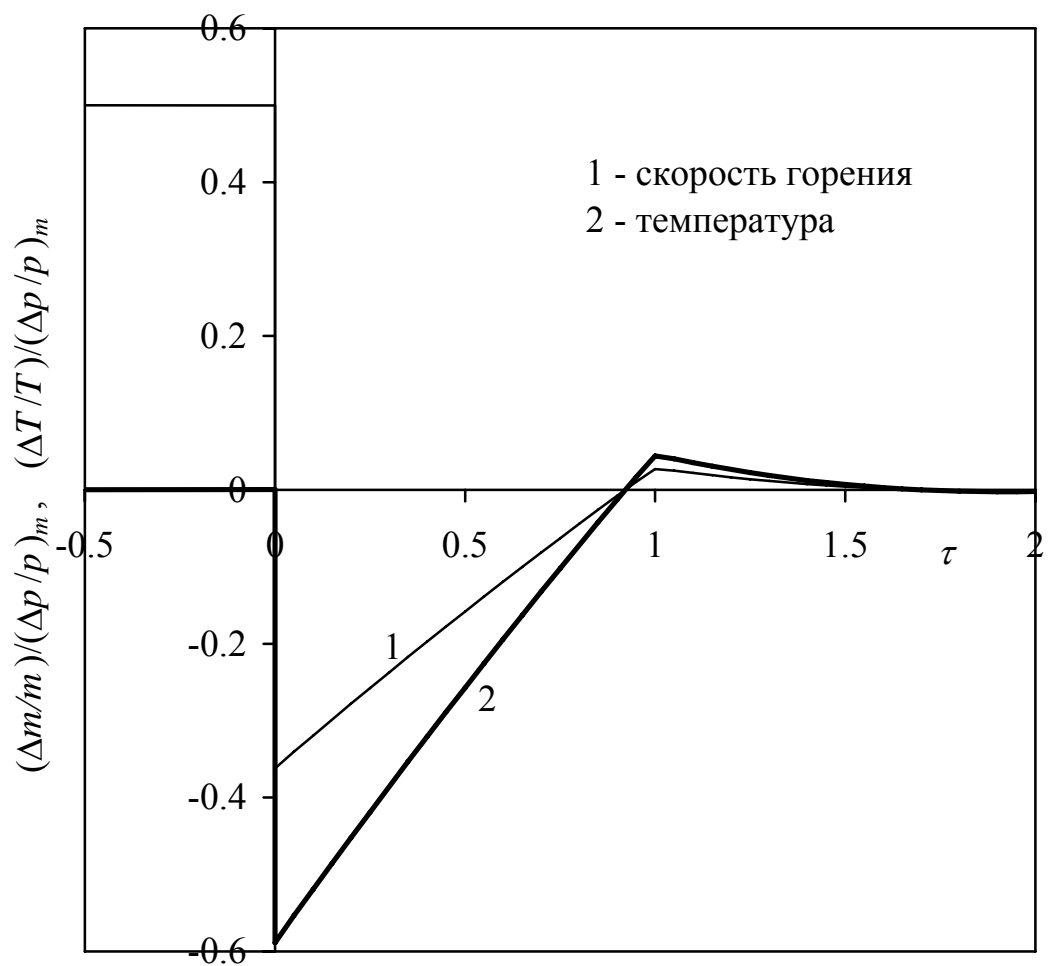


Рис.4.23. Изменения скорости и температуры горения ГКС
при ступенчатом изменении давления
(тепловая инерционность к-фазы ГКС отсутствует)

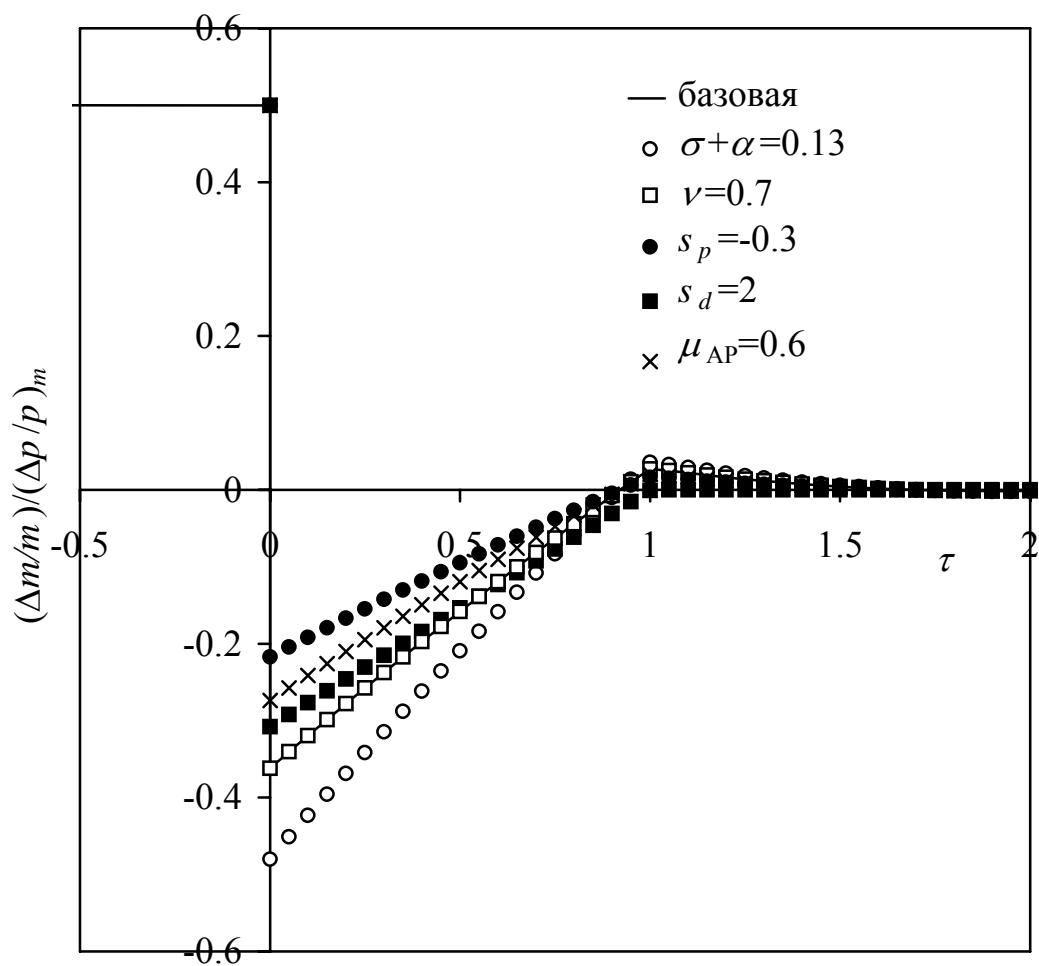


Рис.4.24. Влияние параметров ГКС на зависимость скорости горения от времени при ступенчатом изменении давления (тепловая инерционность к-фазы ГКС отсутствует)

рости разложения горючего и окислителя, соответственно. Зависимость T_t от давления более слабая, и ею можно пренебречь. На квазистационарных режимах горения ГКС отношение α_m равно отношению массовых долей горючего и окислителя в ГКС, поэтому температура пламени и, следовательно, его светимость в начале и в конце переходного процесса будут одинаковыми. Для малых изменений давления изменение температуры продуктов сгорания ГКС при нестационарном горении описывается линейной зависимостью

$$\Delta T_t / T_t = (\partial \ln T_t / \partial \ln \alpha_m) (\Delta m_1 / m_1 - \Delta m_2 / m_2)$$

Эта зависимость (без коэффициента $(\partial \ln T_t / \partial \ln \alpha_m)$) также приведена на рис.4.23.

Приведенные результаты качественно согласуются с результатами работы [59], в которой изменение светимости по времени имеет аналогичный вид. Если учесть, что в модели отсутствует тепловая инерционность, которая несколько сглаживает все зависимости, то совпадение следует признать удовлетворительным. Как и ожидалось, начальное и конечное значение температуры одинаковые, т.к. они соответствуют стационарному горению, при котором соотношение горючее/окислитель в продуктах сгорания равно их соотношению в ГКС.

Из расчетов следует, что безразмерное время переходного процесса $\tau \approx 1 - 1.5$ и не зависит от размеров частиц ПХА; соответственно, в размерном виде длительность переходного процесса равна $\Delta t = (1 - 1.5) d / u^0$, что также согласуется с результатами экспериментов, приведенными в работе [59], где получено $\Delta t = 1.25 d / u^0$.

Для того, чтобы выяснить влияние параметров ГКС на ее нестационарное горение, была проведена серия расчетов, в которых изменялся только один из параметров ГКС по сравнению с базовым вариантом. Результаты расчетов представлены на рис.4.24, где для разных вариантов указано значение измененного параметра.

Анализ показывает, что переходной процесс не зависит от показателя сте-

пени ν (при прочих равных параметрах): при любых значениях ν скорость горения ГКС скачком переходит на один и тот же уровень и в дальнейшем изменяется по одной и той же зависимости. Изменение знака коэффициента s^p приводит только к зеркальному отражению кривых относительно оси τ . Параметр δ , характеризующий разницу скоростей горения компонентов, входит только в функцию отклика поверхности горения ПХА и, практически, не оказывает влияние на переходной процесс. Особым случаем является $s^d=2$, который описывается соотношениями (4.115). В этом случае скорость горения ГКС монотонно падает до нового стационарного уровня, который она достигает при $\tau=1$, и далее не изменяется.

Время перехода скорости горения ГКС и светимости пламени на новый уровень практически не зависит от значений рассмотренных параметров. Это означает, что для ГКС, имеющих разные составы, но одинаковую дисперсность частиц ПХА длительность переходного процесса (в отсутствии тепловой инерционности к-фазы) будет одинаковой.

Отметим, что результаты этого раздела применимы также и к ГКС, содержащим бидисперсный порошок ПХА, мелкодисперсная фракция которого удовлетворяет условию $du_1^0/\kappa_1 < 1$, а крупнодисперсная фракция – условию (4.78). В соответствии с результатами гл.2 и работ [147,156] связующее вместе с мелкодисперсным наполнителем можно рассматривать как квазигомогенное активное (или полуактивное) псевдосвязующее, горение которого удовлетворительно описывается одномерными моделями для гомогенных конденсированных систем. В этом случае гетерогенность конденсированной смеси в процессе горения, в том числе нестационарного, будет проявляться благодаря крупнодисперсным частицам наполнителя и, следовательно, в условия (4.78)-(4.80) должен входить диаметр d крупнодисперсных частиц. Соответственно, все производные (4.106) по d и μ_{AP} в этом случае берутся только по параметрам, определяющим крупную фракцию ПХА (при фиксированных параметрах мелкой

фракции).

4.2.5. Тепловое взаимодействие компонентов в к-фазе

Связующее и дисперсные компоненты ГКС имеют разную температуру поверхностей горения и разные линейные скорости горения. Это приводит к неравномерному нагреву разных компонентов горящей ГКС и как следствие – к тепловому взаимодействию компонентов через к-фазу, которое проявляется в возникновении обменных тепловых потоков, направленных от компонента, имеющего большую локальную температуру к компоненту с меньшей локальной температурой.

Следствием теплового взаимодействия компонентов в к-фазе является перераспределение температур, что, в результате, ведет к изменению скоростей выгорания компонентов.

Эффект теплового взаимодействия компонентов ГКС через к-фазу при горении может играть существенную роль как при нестационарном, так и при стационарном горении ГКС. Впервые этот эффект рассмотрен в работе [107].

Температурные поля в компонентах ГКС являются трехмерными. Введем средние температуры компонентов в сечении $x=const$, параллельном макроскопической поверхности горения ГКС

$$T_i(x,t) = \frac{1}{S_i^*} \iint_{S_i^*} T'_i(x,y,z,t) dy dz \quad (4.116)$$

где S_i^* - площадь сечения i -го компонента плоскостью $x=const$, приходящаяся на единицу площади сечения ГКС; $T'_i(x,y,z,t)$ - локальная температура к-фазы компонента.

Считая распределение дисперсных компонентов по объему ГКС статистически однородным, можно записать

$$S_1^* = (1 - \mu_{AP}) \frac{\gamma}{\rho_1}; \quad S_2^* = \mu_{AP} \frac{\gamma}{\rho_2} \quad (4.117)$$

Интегрируя трехмерные уравнения теплопроводности по S_i^* с учетом (4.116), легко показать, что средние температуры к-фазы удовлетворяют уравнениям

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} + \frac{m_i}{\rho_i S_i} \frac{\partial T_i}{\partial x} = \kappa_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} + \frac{q_i}{\rho_i c_i} \quad (4.118)$$

где c_i - удельные теплоемкости компонентов; q_i - обменные тепловые потоки, определяемые соотношениями

$$q_1 = -q/S_1^*; \quad q_2 = q/S_2^* \quad (4.119)$$

$$q = -(\lambda_i/S^*) \sum_{\gamma} \oint \frac{\partial T'_i}{\partial n_2} dl \quad (4.120)$$

где контуры γ - линии пересечения границ компонентов ГКС и плоскости $x=const$; S^* - площадь сечения ГКС; n_i - внешняя нормаль к контуру γ для i -го компонента; dl - элемент длины контура γ , суммирование производится по всем контурам γ , лежащим на поверхности S^* . Отметим, что значение q , определенное соотношением (4.120) одинаково для $i=1$ и $i=2$.

Уравнения (4.118), являющиеся обобщением уравнений (4.59), решаются при тех же граничных условиях.

Из соотношений (4.117) и (4.119) следует, что обменные тепловые потоки q_i обратно пропорциональны массовой доли компонентов в ГКС.

Характер обменных тепловых потоков позволяет предположить, что они должны быть пропорциональны разности средних температур к-фазы компонентов в рассматриваемом сечении

$$q = k_q (T_1 - T_2) \quad (4.121)$$

где k_q - «коэффициент теплообмена».

Для простых моделей формула (4.121) может быть получена достаточно

просто.

Представим компоненты ГКС цилиндрами радиусов r_i внутри которых температурное поле имеет параболическую зависимость от радиуса

$$T'_i = T_{*i} + a_{*i}(r/r_i)^2$$

где T_{*i} , a_{*i} - некоторые функции t и x .

Средняя температура компонента в соответствии с (4.116)

$$T_i = 0.5T_{*i} + 0.25a_{*i} \quad (4.122)$$

Учитывая, что на смежных границах компонентов температуры и тепловые потоки равны, т.е.

$$T'_1(r=r_1) = T'_2(r=r_2); \quad \lambda_1 \left(\frac{\partial T'_1}{\partial r} \right)_{r=r_1} = -\lambda_2 \left(\frac{\partial T'_2}{\partial r} \right)_{r=r_2}$$

получим

$$T_{*1} + a_{*1} = T_{*2} + a_{*2}; \quad \lambda_1 a_{*1}/r_1 = -\lambda_2 a_{*2}/r_2 \quad (4.123)$$

Решая совместно уравнения (4.122) и (4.123) относительно T_{*i} , a_{*i} , имеем, в частности,

$$a_{*2} = -\frac{4(T_1 - T_2)}{(1 + r_1 \lambda_2 / r_2 \lambda_1)} \quad (4.124)$$

Тепловой поток q определяется формулой (4.120), которая в рассматриваемой модели принимает вид

$$q = -4\pi n \lambda_2 a_{*2} r_2 \quad (4.125)$$

где n – число частиц дисперсного компонента (ПХА) в единице объема ГКС. Сравнивая формулы (4.121), (4.124) и (4.125), для коэффициента теплообмена получим

$$k_q = \frac{16\pi n r_2^2}{(r_1/\lambda_1 + r_2/\lambda_2)} \quad (4.126)$$

Очевидно, r_2 равно среднему радиусу частиц дисперсного компонента (ПХА) ГКС: $r_2 = d/2$.

Для определения среднего радиуса «частиц» связующего введем их эффективное количество n_1 в единице объема ГКС.

Для связующего и наполнителя должно выполняться соотношение удельных объемов

$$\frac{n_1 r_1^3}{n r_2^3} = \frac{1 - \mu_{AP}}{\mu_{AP}} \frac{\rho_2}{\rho_1}$$

Функции q и k_q могут быть выражены через параметры n_1 , a_{*1} , λ_1 и описываются формулами, аналогичными (4.125), (4.126). Сравнивая их, получим $n_1 r_1^2 = n r_2^2$, откуда следует формула для эффективного радиуса r_1 :

$$r_1 = d \frac{(1 - \mu_{AP})}{2\mu_{AP}} \frac{\rho_2}{\rho_1} \quad (4.127)$$

Отметим, что описание процесса нестационарного горения феноменологическими уравнениями (4.118), (4.121) аналогично рассмотренному в разделе 4.1.2 нестационарному горению слоевой конденсированной системы при последовательном горении компонентов; и здесь и там нестационарные эффекты связаны с тепловым взаимодействием прогретых слоев компонентов.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны феноменологические модели нестационарного горения слоевых конденсированных систем (при параллельном и последовательном горении слоев) и гетерогенных конденсированных смесей, учитывающие неоднородность их внутренней структуры и дисперсность компонентов. Нестационарное горение отдельных компонентов рассматривается в рамках теории нестационарного горения Зельдовича-Новожилова.
2. Исследовано нестационарное горение СКС и ГКС в линейном приближении. Показано, что в области малых частот характерной собственной частотой колебаний скорости горения СКС и ГКС является частота сгорания частиц дисперсных компонентов (слоевая частота), а в области больших частот – частота сгорания прогретого слоя к-фазы. Получены амплитудно-частотные характеристики процессов горения СКС и ГКС, демонстрирующие влияние их внутренней структуры. Показано, что свойства компонентов, как индивидуальных топлив, оказывают существенное влияние на характер нестационарного горения СКС и ГКС в целом.
3. Предложен метод моделирования в линейном приближении нестационарного горения СКС и ГКС при ступенчатом изменении давления. Показано, что характерное время протекания переходного процесса при ступенчатом изменении давления пропорционально времени сгорания частиц дисперсных компонентов (слоев), входящих в состав СКС и ГКС, при этом коэффициент пропорциональности - порядка единицы.
4. Разработана феноменологическая теория нестационарного горения ГКС с крупнодисперсными частицами, учитывающая, что нестационарное горение таких ГКС связано, главным образом, с перестройкой структуры поверхности горения. В рамках этой теории исследованы изменения скорости горения и светимости газового пламени при ступенчатом изменении давления. Показано, что полученные результаты и качественно и количественно соответствуют извест-

ным экспериментальным данным.

5. Впервые предложена модель, учитывающая тепловое взаимодействие компонентов ГКС в к-фазе и его влияние на нестационарное горение ГКС.

5. ОЧАГОВЫЕ МОДЕЛИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ГКС

Введение

Модели, рассмотренные в этой главе, относятся, в первую очередь, к ГКС, способным к безгазовому горению (термитные системы, СВС-системы). Вместе с тем они отражают и некоторые свойства других классов ГКС, например смесевых твердых ракетных топлив, в которых дисперсные компоненты могут начать разлагаться еще до выхода на поверхность горения.

В таких системах химическая реакция может протекать не во всем объеме системы, а только в пределах дискретных областей, которые, вообще говоря, отделены друг от друга химически инертными, но теплопроводящими слоями.

Горение таких ГКС во многом отличается от горения гомогенных конденсированных систем. Если в гомогенных конденсированных системах при определенных условиях возможен непрерывный процесс распространения реакции, а нестационарные (пульсирующие) режимы горения являются лишь проявлением термо-кинетической неустойчивости стационарного процесса, то в ГКС, в силу их внутренней неоднородности, процесс горения всегда распространяется в очагово-пульсационном режиме и связан с последовательным сгоранием отдельных очагов [86,90,163,175-180,197,204]. При этом наблюдаются заметные колебания, как локальной скорости горения, так и светимости зоны, разделяющей прореагировавшую часть системы от непрореагировавшей. Более того, пределы распространения реакции в таких ГКС связаны, в первую очередь, не с кинетическими характеристиками очагов, а с их концентрацией в объеме ГКС. В частности, существуют вполне определенные концентрационные пределы распространения реакции в этих ГКС, которые являются скорее геометрической, характеристикой системы [119-122].

Рассмотрим схему очагового распространения реакции в конденсированных средах.

Пусть имеются очаги – источники энергосвечения, внутри которых возможно протекание химической реакции. Будем считать, что эти очаги связаны между собой инертными теплопроводящими элементами, основная роль которых заключается в передаче тепла от воспламенившихся очагов к еще не воспламенившимся. Такие системы существенно отличаются от обычных конденсированных систем, рассматриваемых в теории горения [87,90]. В обычных конденсированных системах в каждом бесконечно малом элементе возможно протекание химической реакции; выделившееся в ходе этой реакции тепло передается к соседнему элементу системы за счет теплопроводности, благодаря чему поддерживается непрерывный процесс распространения реакции. В ГКС источники энергосвечения являются дискретными, а передача тепла от одних источников к другим происходит вследствие теплопроводности по химически инертным связям. Только благодаря этим связям в системе возможно распространение химической реакции. Отметим, что теплопроводящие элементы, обеспечивающие передачу тепла от одних источников энергосвечения к другим не обязательно должны быть сплошной средой, а процесс теплопередачи не обязательно должен быть связан с теплопроводностью. В работах [28,88,89,112,175-180,197,204] рассмотрено распространение реакции по системе, состоящей из параллельных пластин, в которых возможно протекание самоподдерживающейся химической реакции. Между соседними пластинами существовали зазоры, практически исключающие кондуктивный механизм передачи тепла от одной пластины к другой. В этой системе роль очагов играют химически активные пластины, а инертные теплопроводящие связи между пластинами возникают вследствие лучистого теплообмена между сгоревшей пластиной и соседней, несгоревшей, через зазор между ними.

В этой главе будет рассмотрена модель очагового распространения реакции в ГКС, способной к безгазовому горению, и исследованы некоторые режимы горения таких систем.

5.1. Анализ схемы очагового распространение реакции

В общем случае можно выделить две обобщенные модели систем, состоящих из химически активных очагов и инертных связей между ними.

1. Система состоит из химически активных очагов, распределенных в непрерывной инертной теплопроводящей среде – связующем (рис.5.1). Такую систему можно получить, например, замешивая химически активные частицы в инертном связующем, не вступающем в реакцию с самими частицами.
2. Химически активные очаги связаны между собой инертными тепловыми мостиками. При этом других каналов передачи тепла от одних источников к другим мы рассматривать не будем, хотя такая система изначально является пористой и в ней существенную роль может играть передача тепла между очагами за счет излучения. Физически такая система может быть получена прессованием смеси химически активных и химически инертных частиц; в этом случае химически инертные частицы, разделяющие активные частицы, и будут тепловыми мостиками. Эта схема может быть представлена в виде графа, вершинами которого являются источники тепла, а ветвями – тепловые мостики (рис.5.2). В этом случае, граф может быть описан коэффициентами связности λ_{ij} , численно равными коэффициентам теплопроводности теплового мостика, соединяющего химически активные частицы с номерами i, j . Если эти частицы между собой не связаны, $\lambda_{ij}=0$.

Ниже мы более подробно рассмотрим первую схему. Впервые такая система была рассмотрена в [123,124], где проведен качественный анализ распространения волны горения. Критический анализ этой модели имеется в [22,113].

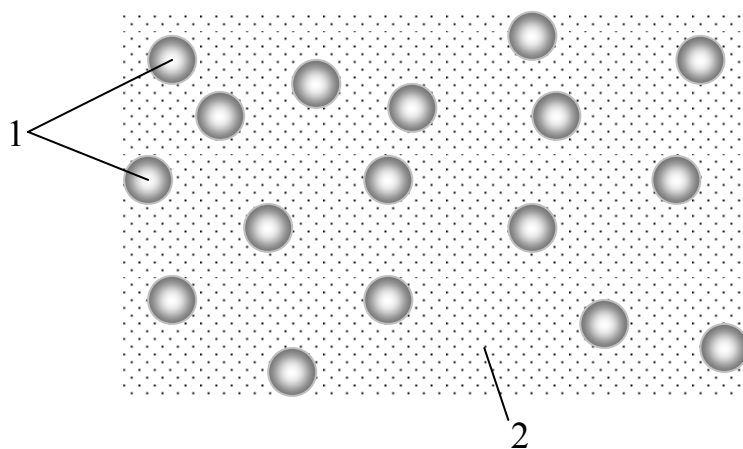


Рис.5.1. Очаги, распределенные в инертной теплопроводящей среде:
1 – очаги; 2 – теплопроводящая среда (связующее).

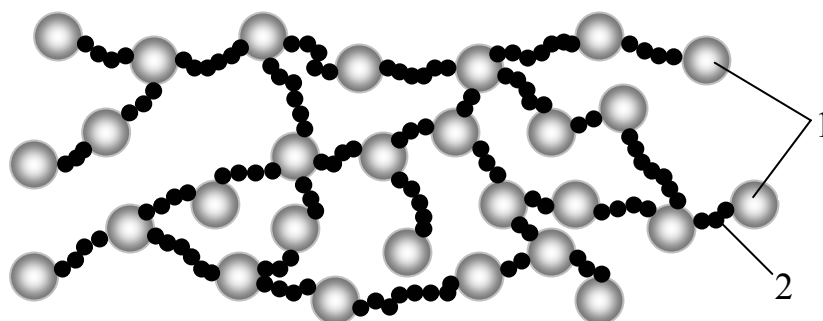


Рис.5.2. Очаги, связанные инертными «тепловыми мостиками»:
1 – очаги; 2 – инертные теплопроводящие элементы.

Рассмотрим систему локальных очагов, распределенных каким-либо образом в теплопроводящем инертном связующем. Будем считать, что очаги – сферические для трехмерной задачи, окружности – для двумерной и плоские слои – для одномерной.

Материалы связующего и очагов считаются однородными. Обозначим вектором \mathbf{x}_i координаты центра i -го очага, а величиной r_i - характерный размер (радиус или полуширину) этого очага.

Тогда уравнения, описывающие распространение реакции в такой системе принимает вид

$$\frac{\partial T_b}{\partial t} = \kappa_b \nabla^2 T_b \quad (5.1)$$

для области, заполненной связующим, т.е. для $|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i| > r_i$ при всех i , и

$$\begin{aligned} \rho_i c_i \frac{\partial T_i}{\partial t} &= \lambda_i \nabla^2 T_i + Q_{0i} W(\eta_i, T_i) \\ \frac{\partial \eta_i}{\partial t} &= -W(\eta_i, T_i) \end{aligned} \quad (5.2)$$

для области внутри очага, т.е. для $|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i| \leq r_i$ и каждого i .

Здесь используются общепринятые обозначения, в частности $\kappa = \lambda / \rho c$ - температуропроводность связующего или материала очага; η_i - концентрация реагента внутри i -го очага ($0 \leq \eta_i \leq 1$); $W(\eta_i, T_i)$ - скорость химической реакции внутри очага; Q_{0i} - тепловой эффект химической реакции в очаге;

Условия на границе i -го очага и связующего имеют обычный вид: на каждой поверхности $|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i| = r_i$

$$\begin{aligned} T_i &= T_b \\ \lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial n_i} &= \lambda_b \frac{\partial T_b}{\partial n_i} \end{aligned} \quad (5.3)$$

где n_i - внешняя нормаль к поверхности i -го очага.

Начальные условия: при $t = t_{in} - 0$

$$\begin{aligned} T_i &= T_b = T_{in} \\ \eta_i &= 1 \end{aligned} \quad (5.4)$$

где t_{in} - момент подачи теплового импульса на зажигание системы. В этой задаче температура всей системы до зажигания считается одинаковой и равной T_{in} .

Уравнение (5.1) решается для всего связующего, а уравнения (5.2) решаются для каждого очага i в системе.

В общем случае задача решается следующим образом. На начальном этапе происходит размещение очагов в объеме системы. Если очаги в системе распределены регулярно, алгоритм их размещения очевиден. Если распределение очагов внутри системы случайное, для их размещения используется метод вязкой суспензии (см. гл.1). После размещения частиц в системе, краевая задача (5.1)-(5.4) решается обычным образом: либо численно, либо аналитически; в последнем случае приходится делать ряд упрощающих допущений, облегчающих решение задачи.

Чтобы исследовать общие свойства рассматриваемой системы воспользуемся аналитическим методом.

Рассмотрим ряд предельных случаев, к которым может быть приведена эта задача.

Первым предельным случаем является бесконечная теплопроводность внутри очагов: $\lambda_i \rightarrow \infty$. В этом случае температурное поле внутри очагов будет однородным и температура каждого очага будет функцией только времени. Интегрируя второе уравнение (5.2) по объему очага, с учетом условий (5.3), получим

$$\begin{aligned} C_i \frac{\partial T_b}{\partial t} &= \lambda_b S_i \frac{\partial T_b}{\partial n_i} + Q_i W(\eta_i, T_b) \\ \frac{\partial \eta_i}{\partial t} &= -W(\eta_i, T_b) \end{aligned} \quad (5.5)$$

В этих уравнениях $T_b = T_i$ - это температура связующего на поверхности i -го очага, т.е. при $|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i| = r_i$. За счет бесконечной теплопроводности материала очага температура T_b является функцией только времени. Здесь $C_i = \frac{\alpha}{\nu+1} \rho_i c_i r_i^{\nu+1}$ - теплоемкость всего очага; $Q_i = \frac{\alpha}{\nu+1} Q_{0i} r_i^{\nu+1}$ - суммарный тепловой эффект при сгорании всего очага; $S_i = \alpha r_i^\nu$ - поверхность теплообмена между очагом и связующим. Для трехмерной системы $\alpha = 4\pi$; $\nu = 2$; для двумерной системы $\alpha = 2\pi$; $\nu = 1$; для одномерной системы $\alpha = 2$; $\nu = 0$.

В рассматриваемом случае удастся исключить температуру очагов и рассматривать только температурное поле в инертной теплопроводящей среде – связующем. При этом задача сводится к решению уравнения (5.1) в области $|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i| > r_i$ для всех i с граничными условиями (5.5) на поверхностях $|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i| = r_i$ и начальным условием (5.4).

Следующим предельным случаем являются точечные очаги, когда $r_i \rightarrow 0$.

Если ввести среднее расстояние l_0 между центрами очагов в системе, то рассматриваемый предельный случай соответствует условию

$$r_i/l_0 \ll 1 \quad (5.6)$$

Возможны два варианта точечных очагов.

- А. При $r_i \rightarrow 0$ $C_i \rightarrow const$; $Q_i \rightarrow const$, т.е. теплоемкость точечного очага и выделяющаяся при его сгорании энергия остаются конечными.
- В. При $r_i \rightarrow 0$ $C_i \rightarrow 0$; $Q_i \rightarrow const$, т.е. теплоемкость точечного очага стремится к нулю вместе с его размерами, а выделяющаяся в очаге энергия остается конечной.

Отношение теплоемкости очага к теплоемкости элементарной ячейки связующего, приходящейся на один очаг, равно $(c_i \rho_i / c_b \rho_b)(r_i / l_0)^{\nu+1}$. Если выполняется неравенство

$$(c_i \rho_i / c_b \rho_b)(r_i / l_0)^{\nu+1} \ll 1 \quad (5.7)$$

влияние теплоемкости очага на температуру в связующем будет пренебрежимо мало; это позволяет пренебречь теплоемкостью очага по сравнению с теплоемкостью элементарной ячейки связующего. Если $(c_i \rho_i / c_b \rho_b) \sim 1$, неравенство (5.7) следует автоматически из неравенства (5.6) и замена реального очага точечным источником автоматически влечет за собой условие $C_i \rightarrow 0$. Очевидно, случай А соответствует $(c_i \rho_i / c_b \rho_b) \gg 1$, когда отношение теплоемкостей $(c_i \rho_i / c_b \rho_b)(r_i / l_0)^{v+1}$ при $r_i / l_0 \ll 1$ остается конечным.

Легко видеть, что при $r_i \rightarrow 0$ произведение $S_i \frac{\partial T_b}{\partial n_i}$ должно оставаться конечным, т.к. описывает тепловой поток, передаваемый из очага в связующее, без которого нагрев связующего невозможен. Обозначим $q_i = -\lambda_b S_i \frac{\partial T_b}{\partial n_i}$ - скорость передачи тепла из i -го очага в связующее.

Рассматриваемую систему можно представить следующим образом: имеется инертное связующее, тепловое состояние которого описывается уравнением (5.1), при этом в дискретных точках \mathbf{x}_i находятся точечные источники тепла, мощность каждого из которых равна q_i . Формально это означает, что уравнения (5.1), (5.2) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= \kappa \nabla^2 T + \frac{1}{c\rho} \sum_i q_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \\ \frac{\partial \eta_i}{\partial t} &= -W(\eta_i, T_i) \end{aligned} \quad (5.8)$$

где $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$ - дельта-функция, c, ρ - удельная теплоемкость и плотность связующего, $T_i(t) = \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}_i} T_b(t, \mathbf{x})$; суммирование производится по всем тепловым источникам. Здесь и далее для простоты отброшены индексы "b".

В уравнении (5.8) остаются пока неопределенными мощности источников $q_i(t)$.

Заметим, что в общем случае нельзя формально положить $q_i = Q_i W(\eta_i, T_i)$, так как для двух- и трехмерных систем уравнение теплопроводности (5.8) дает бесконечную температуру в точках $\mathbf{x} = \mathbf{x}_i$ (т.е. бесконечную температуру источников), что возможно только для источников с нулевой теплоемкостью (вариант В). Для источника с конечной теплоемкостью, расположенного в точке $\mathbf{x} = \mathbf{x}_i$, температура не может превысить значения $T_{\max} = T_{ex} + Q_i/C_i$, где T_{ex} - температура созданная в этой точке всеми остальными источниками системы.

Все это указывает на то, что в двух- и трехмерном случае предельный переход $r_i \rightarrow 0$ не может быть совершен формально и требует более детального анализа.

В дальнейшем учтем, что при $r_i \rightarrow 0$ перепад температуры внутри источника также стремится к нулю: $(T_i(t, \mathbf{x}_i) - T_i(t, \mathbf{x}_s))/T_i(t, \mathbf{x}_i) \rightarrow 0$, где $|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_s| = r_i$.

5.1.1. Трехмерная система

Рассмотрим изолированный сферический источник тепловой энергии радиуса r_i , находящийся в неограниченной инертной теплопроводящей среде.

Эта задача является осесимметричной и описывается уравнением

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (5.9)$$

при $t \geq 0$, $r \geq r_i$, где

$$u = 4\pi\lambda r(T - T_{in}) \quad (5.10)$$

Здесь постоянный множитель $4\pi\lambda$ введен для удобства.

Начальное условие: при $t = 0$ $u = 0$. Граничное условие следует из первого уравнения (5.5):

$$C_i \frac{\partial T_0}{\partial t} = 4\pi\lambda r_i^2 \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r_i} + q_0 \quad (5.11)$$

где T_0 - среднеобъемная температура очага; при $r_i \rightarrow 0$ $T_0 \rightarrow T(t, r_i)$;

$$q_0 = Q_i W(\eta_i, T_i) \quad (5.12)$$

Так как температура T_0 источника с ненулевой теплоемкостью ограничена, функция $u \rightarrow 0$ при $r = r_i \rightarrow 0$ и, соответственно, $r_i \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)_{r_i} \rightarrow 0$.

Таким образом, при $r_i \rightarrow 0$

$$q_i = u(t, r_i) \quad (5.13)$$

Переходя в граничном условии (5.11) к переменной (5.10), получим

$$\frac{C_i}{4\pi\lambda r_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} = r_i \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)_{r_i} - q_i + q_0 \quad (5.14)$$

В пределе $r_i \rightarrow 0$ уравнение (5.14) принимает простой вид

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial q_i}{\partial t} = -q_i + q_0 \quad (5.15)$$

где

$$\alpha = 4\pi\lambda r_i / C_i \quad (5.16)$$

Учитывая нулевое начальное условие, запишем решение уравнения (5.15)

$$q_i(t) = \alpha \int_0^t q_0(t - \tau) \exp(-\alpha\tau) d\tau \quad (5.17)$$

Таким образом, эффективная мощность сферического источника тепловыделения при $r_i \rightarrow 0$ описывается соотношением (5.17).

Рассмотрим температуру источника $T_0 - T_{in} = q_i / 4\pi\lambda r_i$.

Для источника с ненулевой теплоемкостью ($C_i \neq 0$) при $r_i \rightarrow 0$ параметр $\alpha \rightarrow 0$, и температура источника определяется соотношением

$$T_0 - T_{in} = (1/C_i) \int_0^t q_0(\tau) d\tau$$

Как и следовало ожидать в этом, случае температура источника остается ограниченной, более того из полученного решения следует, что этот случай асимптотически соответствует адиабатическому источнику.

Рассмотрим другой предельный случай, когда $\alpha \rightarrow \infty$. Это соответствует точечному источнику с нулевой теплоемкостью. Учитывая, что

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \alpha \exp(-\alpha t) = \delta_+(t)$$

где $\delta_+(t)$ - асимметричная δ -функция в точке $t = 0$ [68], из общего соотношения (5.17) следует

$$q_i(t) = q_0(t)$$

Этот случай соответствует классическому точечному источнику тепла [68], при этом, как легко видеть, температура точечного источника становится бесконечной.

Во всех промежуточных случаях, когда $0 < \alpha < \infty$ эффективная мощность точечного источника должна описываться общей формулой (5.17).

Покажем, что именно функция $q_i(t)$, определяемая формулой (5.17), входит в уравнения (5.8) в качестве мощности точечного теплового источника.

Как известно [68], решение уравнения (5.9) с нулевым начальным условием и граничным условием первого рода

$$u(t, r_i) = q_i$$

имеет вид

$$u(r, t) = \frac{\kappa}{2\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{(r - r_i)}{[\kappa(t - \tau)]^{3/2}} \exp\left(- (r - r_i)^2 / 4\kappa(t - \tau)\right) q_i(\tau) d\tau$$

При $r_i \rightarrow 0$ температурное поле, создаваемое в инертной матрице точечным источником энергосвечения, определяется соотношением

$$T(r, t) - T_{in} = \frac{1}{\rho c} \int_0^t \frac{1}{[4\pi\kappa(t - \tau)]^{3/2}} \exp\left(- r^2 / 4\kappa(t - \tau)\right) q_i(\tau) d\tau$$

Легко видеть, что полученное решение совпадает с формальным решением первого уравнения (5.8) для одного источника. Для системы, содержащей не-

сколько источников, справедлив принцип суперпозиции в силу линейности уравнения теплопроводности (5.8).

Таким образом, мы доказали, что в пространственном случае система, содержащая точечные источники энерговыведения описывается уравнениями (5.8), (5.17), (5.12).

В заключение этого раздела приведем другую формулу для функции $q_i(t)$. Учитывая второе уравнение (5.8) и соотношение (5.12), после простых преобразований формула (5.17) может быть приведена к виду

$$q_i(t) = -\alpha Q_i(\eta_i(t) - \exp(-\alpha t)) + \alpha^2 Q_i \int_0^t \eta_i(t - \tau) \exp(-\alpha \tau) d\tau \quad (5.18)$$

Таким образом, задача о системе точечных химически активных источников в теплопроводящем пространстве сводится к решению системы нелинейных интегро-дифференциальных уравнений (5.8), (5.17) или (5.18).

Для практических расчетов эту задачу удобнее привести к системе только дифференциальных уравнений. Воспользовавшись уравнениями (5.15), (5.12) можно записать

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d q_i}{d t} = -q_i + Q_i W(\eta_i, T_i) \quad (5.19)$$

или с учетом второго уравнения (5.8)

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d q_i}{d t} = -q_i - Q_i \frac{d \eta_i}{d t} \quad (5.20)$$

Таким образом, рассматриваемая задача описывается системой нелинейных дифференциальных уравнения (5.8), (5.19) или (5.20).

Заметим, что при решении полученных уравнений в качестве температуры источника должна браться средняя температура связующего на поверхности источника, т.е.

$$T_i(t) = \langle T(t, \mathbf{x}) \rangle_{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i| = r_i} \quad (5.21)$$

где $T(t, \mathbf{x})$ - решение уравнения теплопроводности (5.8), $\langle \dots \rangle_{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i| = r_i}$ означает осреднение по поверхности сферы $|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i| = r_i$. При $r_i \rightarrow 0$ осреднение по поверхности сферы без большой погрешности можно заменить значением в любой точке на этой сфере. Например, для рассмотренного выше случая температура источника определяется как

$$T_i(t) - T_{in} = \frac{1}{\rho c_0} \int_0^t \frac{1}{[4\pi\kappa(t - \tau)]^{3/2}} \exp(-r_i^2/4\kappa(t - \tau)) q_i(\tau) d\tau$$

Таким образом, для любого сколь угодно малого, но конечного значения r_i температура источника остается конечной, что и должно быть для источника с ненулевой теплоемкостью.

Решение уравнения теплопроводности (5.8) можно представить в виде

$$T(t, \mathbf{x}) = \sum_i \Delta T_i(t, \mathbf{x})$$

где $\Delta T_i(t, \mathbf{x})$ - температурное поле, созданное в точке \mathbf{x} точечным источником, находящимся в точке \mathbf{x}_i . Тогда для температуры i -го источника можно записать

$$T_i(t) = \Delta T_i(t, \mathbf{x}_{si}) + \sum_{j \neq i} \Delta T_j(t, \mathbf{x}_i) \quad (5.22)$$

где \mathbf{x}_{si} - любая точка на поверхности сферы $|\mathbf{x}_{si} - \mathbf{x}_i| = r_i$. Легко убедиться, что температура источника с ненулевой теплоемкостью, как и ожидалось, ограничена.

5.1.2. Двумерная система

Рассмотрим изолированный источник тепловой энергии в форме круга радиуса r_i , находящийся на неограниченной теплопроводящей плоскости.

Эта задача также является осесимметричной и описывается уравнением

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (5.23)$$

при $t \geq 0$, $r \geq r_i$ с начальным условием $T(0, r) = T_{in}$ и граничным условием, следующим из (5.5)

$$C_i \frac{\partial T_0}{\partial t} = 2\pi \lambda r_i \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r_i} + q_0 \quad (5.24)$$

Здесь обозначения те же, что и в формуле (5.11), $q_0(t)$ определяется формулой (5.12).

Введем преобразования Лапласа

$$\theta(s) = \mathcal{L}[T(t) - T_{in}]; \quad \theta_0(s) = \mathcal{L}[T_0(t) - T_{in}]; \quad \tilde{q}_0(s) = \mathcal{L}[q_0(t)]$$

Тогда уравнение (5.23) запишем в виде

$$\frac{d^2 \theta}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{d\theta}{dz} - \theta = 0 \quad (5.25)$$

Соответственно, граничное условие (5.24) принимает вид

$$C_i s \theta_0 = 2\pi \lambda z_i \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)_{z_i} + \tilde{q}_0(s) \quad (5.26)$$

Здесь $z = r\sqrt{s/\kappa}$; $z_i = r_i\sqrt{s/\kappa}$.

Решение уравнения (5.25), ограниченное при $|z| \rightarrow \infty$, имеет вид

$$\theta(s, z) = A(s) K_0(z) \quad (5.27)$$

где $K_\nu(z)$ - модифицированные функции Ганкеля [1]; $A(s)$ - некоторая функция.

Учитывая, что

$$\frac{dK_0(z)}{dz} = -K_1(z) \quad [68]$$

и

$$\theta_0(s) \approx \theta(s, z_i) \quad \text{при } r_i \rightarrow 0$$

граничное условие (5.26) можно записать в виде

$$A C_i s K_0(z_i) = -A 2\pi \lambda z_i K_1(z_i) + \tilde{q}_0(s)$$

Определяя отсюда функцию $A(s)$ и, подставляя ее в (5.27), получим

$$\theta(s, z) = \frac{\tilde{q}_0(s) K_0(z)}{C_i s K_0(z_i) + 2\pi \lambda z_i K_1(z_i)} \quad (5.28)$$

В результате, для температуры получим соотношение

$$T(t) - T_{in} = \mathcal{L}^{-1}[\theta(s)] = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{\tilde{q}_0(s)/\rho c}{(C_i/2\pi\lambda)s K_0(z_i) + z_i K_1(z_i)} \frac{K_0(z)}{2\pi\kappa} \right] \quad (5.29)$$

Учитывая [68], что

$$G_2(t, r) = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{K_0(r\sqrt{s/\kappa})}{2\pi\kappa} \right] = \frac{1}{4\pi\kappa t} \exp(-r^2/4\kappa t) \quad (5.30)$$

- функция источника для двумерной задачи, из анализа структуры решения (5.29) можно сделать вывод, что интенсивность «точечного» двумерного источника определяется соотношением

$$q_i(t) = \mathcal{L}^{-1}[\tilde{q}_i(s)] \quad (5.31)$$

где

$$\tilde{q}_i(s) = \frac{\tilde{q}_0(s)}{(C_i/2\pi\lambda)s K_0(z_i) + z_i K_1(z_i)} \quad (5.32)$$

Учитывая, что $\lim_{|z| \rightarrow 0} z K_1(z) = 1$ [1], запишем соотношение (5.32) при $r_i \rightarrow 0$ в

виде

$$\tilde{q}_i(s) = \frac{\tilde{q}_0(s)}{(C_i/2\pi\lambda)s K_0(r_i\sqrt{s/\kappa}) + 1} \quad (5.33)$$

Непосредственно легко проверить, учитывая (5.27), (5.28), что

$$\mathcal{L} \left[-2\pi r_i \lambda (\partial T / \partial r)_{r_i} \right] = -2\pi \lambda z_i (\partial \theta / \partial z)_{z_i} = 2\pi \lambda A(s) z_i K_1(z_i) \approx \tilde{q}_i(s)$$

Последнее приближенное равенство соответствует пределу $r_i \rightarrow 0$. Таким образом, величина $q_i(t)$ действительно описывает поток тепла через поверхность «точечного» плоского источника.

Вводя функцию

$$g_i(t) = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{(C_i/2\pi\lambda)s K_0(r_i\sqrt{s/\kappa}) + 1} \right] \quad (5.34)$$

с учетом соотношений (5.31), (5.33) получим окончательное выражение для интенсивности «точечного» плоского источника

$$q_i(t) = \int_0^t g_i(t-\tau)q_0(\tau)d\tau \quad (5.35)$$

К сожалению, найти обратное преобразование Лапласа (5.34) не удалось, поэтому получим приближенное выражение для $q_i(t)$.

Перепишем соотношение (5.33) в виде

$$(C_i/2\pi\lambda)sK_0(r_i\sqrt{s/\kappa})\tilde{q}_i(s) + \tilde{q}_i(s) = \tilde{q}_0(s)$$

Взяв обратное преобразование Лапласа от этого выражения с учетом (5.30), (5.31), получим интегро-дифференциальное уравнение относительно функции $q_i(t)$

$$(C_i/\rho c)\frac{d}{dt}\int_0^t q_i(t-\tau)G_2(\tau, r_i)d\tau + q_i(t) = q_0(t) \quad (5.36)$$

при этом, функция $g(t)$ (5.34) удовлетворяет уравнению

$$(C_i/\rho c)\frac{d}{dt}\int_0^t g_i(t-\tau)G_2(\tau, r_i)d\tau + g_i(t) = \delta_+(t) \quad (5.37)$$

Интеграл в левой части (5.37) при $r_i = 0$ расходится, поэтому будем его рассматривать при малых, но конечных значениях r_i .

Представим этот интеграл в виде

$$\int_0^t g_i(t-\tau)G_2(\tau, r_i)d\tau = \int_0^{t_*} g_i(t-\tau)G_2(\tau, r_i)d\tau + \int_{t_*}^t g_i(t-\tau)G_2(\tau, r_i)d\tau \quad (5.38)$$

где $t_* = r_i^2/4\kappa$.

Рассмотрим случай $r_i \rightarrow 0$, который соответствует условию $t_* \ll t$. Тогда, учитывая (5.30), первый интеграл в правой части можно приближенно представить в виде

$$\int_0^{t_*} g_i(t-\tau)G_2(\tau, r_i) d\tau \approx g_i(t) \int_0^{t_*} G_2(\tau, r_i) d\tau = g_i(t) \frac{1}{4\pi\kappa} \int_1^\infty \frac{1}{\xi} \exp(-\xi) d\xi$$

Таким образом,

$$\int_0^{t_*} g_i(t-\tau)G_2(\tau, r_i) d\tau \approx g_i(t) \frac{E_1(1)}{4\pi\kappa} \quad (5.39)$$

где $E_1(1) = \int_1^\infty \frac{1}{\xi} \exp(-\xi) d\xi \approx 0.21938$ - интегральная показательная функция [1].

Учитывая, что при $t_*/t \rightarrow 0$ функция $G_2(\tau, r_i) \rightarrow \frac{1}{4\pi\kappa\tau}$, второй интеграл в правой части (5.38) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \int_{t_*}^t g_i(t-\tau)G_2(\tau, r_i) d\tau &\approx \frac{1}{4\pi\kappa} \int_{t_*}^t \frac{1}{\tau} g_i(t-\tau) d\tau = \\ &= \frac{1}{4\pi\kappa} g_i(t) \ln(t/t_*) + \frac{1}{4\pi\kappa} \int_{t_*}^t \frac{1}{\tau} (g_i(t-\tau) - g_i(t)) d\tau \approx \\ &\approx \frac{1}{4\pi\kappa} g_i(t) \ln(t/t_*) + \frac{1}{4\pi\kappa} \int_0^t \frac{1}{\tau} (g_i(t-\tau) - g_i(t)) d\tau \end{aligned} \quad (5.40)$$

Таким образом, при $r_i \rightarrow 0$ интеграл (5.38) с учетом (5.39), (5.40) можно представить в виде

$$\int_0^t g_i(t-\tau)G_2(\tau, r_i) d\tau \approx \frac{1}{4\pi\kappa} g_i(t) \ln(t/t^*) + \frac{1}{4\pi\kappa} \int_0^t \frac{1}{\tau} (g_i(t-\tau) - g_i(t)) d\tau \quad (5.41)$$

где

$$t^* = t_* \exp(-E_1(1)) \approx 0.803 r_i^2 / 4\kappa \quad (5.42)$$

При конечном t и $t^*/t \rightarrow 0$ имеем

$$\int_0^t g_i(t-\tau)G_2(\tau, r_i) d\tau \approx \frac{1}{4\pi\kappa} g_i(t) \ln(t/t^*) \quad (5.43)$$

Легко видеть, что аналогичные соотношения можно получить и для мощности источника $q_i(t)$.

Таким образом, уравнение (5.36) для мощности «точечного» источника может быть приближенно записано в виде

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d}{dt} [q_i(t) \ln(t/t^*)] + q_i(t) = q_0(t) \quad (5.44)$$

где

$$\alpha = 4\pi \lambda / C_i \quad (5.45)$$

Учитывая (5.30), (5.31), для обратного преобразования Лапласа (5.29) получим выражение

$$T(r, t) - T_{in} = \frac{1}{\rho c} \int_0^t \frac{1}{[4\pi\kappa(t-\tau)]} \exp(-r^2/4\kappa(t-\tau)) q_i(\tau) d\tau \quad (5.46)$$

где функция $q_i(t)$ приближенно определяется решением обыкновенного дифференциального уравнения (5.44).

При этом, имеют место те же предельные соотношения при $\alpha \rightarrow 0$ и $\alpha \rightarrow \infty$, которые были рассмотрены для трехмерного случая.

Легко видеть, что температурное поле (5.46) является формальным решением уравнения теплопроводности (5.8) для неограниченной двумерной системы с одним точечным источником.

Таким образом, система точечных источников тепловой энергии в двумерной теплопроводящей среде описывается системой дифференциальных уравнений (5.8), (5.44), где параметр α определяется соотношением (5.45).

Как и в трехмерном случае, температура источника определяется как температура инертной матрицы на поверхности «точечного» источника, т.е. на окружности $|\mathbf{x} - \mathbf{x}_i| = r_i$.

5.1.3. Одномерная система

Для одномерного случая проблема предельного перехода $r_i \rightarrow 0$ отсутствует, т.к. решение уравнения теплопроводности (5.8) в одномерном случае дает

конечную температуру источников при $r_i \rightarrow 0$, независимо от того, остается ли при этом их теплоемкость конечной или стремится к нулю. С математической точки зрения это означает, что решения уравнений (5.8) для одномерного случая имеют предел при $r_i \rightarrow 0$, а температура источника $T_i(t) = \lim_{x \rightarrow x_i} T(t, x)$. Однако и в этом случае мощность точечного источника отличается от скорости выделения химической реакции в очаге, т.е., вообще говоря, $q_i \neq q_0$, где q_0 определяется соотношением (5.12).

Для полноты изложения приведем здесь соотношения, описывающие мощность точечного источника химической реакции в одномерной системе.

Рассмотрим «точечный» одномерный источник, находящийся в точке $x = 0$ бесконечного пространства, заполненного инертной матрицей. Под «точечным» одномерным источником понимается плоский слой химически активного вещества, перпендикулярный оси x и пересекающий ее в точке $x = 0$, причем толщина этого слоя $2r_i$ будет стремиться к нулю.

Эта задача описывается уравнением

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (5.47)$$

при $t \geq 0$, $|x| \geq r_i$ с начальным условием $T(0, r) = T_{in}$ и граничным условием, следующим из (5.5)

$$C_i \frac{\partial T_0}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r_i} + \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{-r_i} + q_0$$

Рассматривая симметричное температурное поле, получим

$$C_i \frac{\partial T_0}{\partial t} = 2\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r_i} + q_0 \quad (5.48)$$

При этом достаточно рассмотреть решение уравнения (5.47) только для полуплоскости $x \geq r_i$.

Здесь обозначения те же, что и в формуле (5.11), $q_0(t)$ определяется формулой (5.12).

Используем, как и для двумерного случая, преобразования Лапласа по времени $\theta(s)$, $\theta_0(s)$, $\tilde{q}_0(s)$.

Очевидно, необходимое решение уравнения (5.47) имеет вид

$$\theta(s, x) = A(s) \exp(-x\sqrt{s/\kappa}) \quad (5.49)$$

где $A(s)$ - некоторая функция.

Граничное условие (5.48) в преобразованиях Лапласа имеет вид

$$C_i s \theta_0 = 2\lambda \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{r_i} + \tilde{q}_0(s)$$

Подставляя сюда (5.49), получим при $r_i \rightarrow 0$

$$\theta(s, x) = \tilde{q}_0(s) \frac{1}{\sqrt{s} + \frac{2\lambda}{C_i \sqrt{\kappa}}} \frac{1}{C_i \sqrt{s}} \exp(-x\sqrt{s/\kappa}) \quad (5.50)$$

Интенсивность «точечного» одномерного источника определяется соотношением

$$q_i(t) = \mathcal{L}^{-1}[\tilde{q}_i(s)] \quad (5.51)$$

где $\tilde{q}_i(s) = 2\lambda \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{r_i}$

Учитывая (5.50), в пределе $r_i \rightarrow 0$ получим

$$\tilde{q}_i(s) = \tilde{q}_0(s) \frac{\alpha}{\sqrt{s} + \alpha} \quad (5.52)$$

где

$$\alpha = \frac{2\lambda}{C_i \sqrt{\kappa}} \quad (5.53)$$

Применяя обратное преобразование Лапласа (5.51) к соотношению (5.52), получим окончательное выражение для интенсивности «точечного» одномерного источника

$$q_i(t) = \int_0^t g_i(t-\tau)q_0(\tau)d\tau \quad (5.54)$$

где

$$g_i(t) = \alpha \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{\sqrt{s} + \alpha} \right] = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi t}} - \alpha^2 \exp(\alpha^2 t) \operatorname{erfc}(\alpha \sqrt{t}) \quad (5.55)$$

Легко проверить, что при $\alpha \rightarrow 0$ и $\alpha \rightarrow \infty$ имеют место те же предельные случаи, что и для трехмерных систем, в частности

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} g_i(t) = \delta_+(t) \quad (5.56)$$

5.1.4. Характерные времена процесса

Следующее упрощение касается временных характеристик рассматриваемой системы.

Введем два характерных времени: время Δt_0 между воспламенением (сгоранием) соседних очагов и время Δt_b сгорания очага (от момента начала заметного протекания химической реакции в очаге до полного выгорания в нем реагента).

Если выполняется неравенство

$$\Delta t_b / \Delta t_0 \ll 1 \quad (5.57)$$

за очень быстрым сгоранием очередного очага будет следовать относительно медленный процесс инертного прогрева следующего очага до момента его воспламенения. В этом случае процесс сгорания очага можно считать мгновенным на фоне процесса распространения волны воспламенения от одного очага к другому.

Формально это означает, что скорость реакции в очаге можно представить в виде

$$W(\eta_i, T(t, \mathbf{x}_i)) = \delta(t - t_i) \quad (5.58)$$

где t_i - момент воспламенения (и одновременно сгорания) i -го очага.

Для оценки времени Δt_b можно воспользоваться, как обычно, адиабатическим приближением [26,31]:

$$\Delta t_b = \int_0^1 W^{-1}(\eta, T_{ign} + \eta Q_i / C_i) d\eta \quad (5.59)$$

где T_{ign} - некоторая температура, начиная с которой реакция в очаге протекает с заметной скоростью. Эта температура может быть названа температурой воспламенения очага.

Заметим, что в формуле (5.59) уже нельзя пренебрегать теплоемкостью очага.

Понятие «момент воспламенения» и, связанная с ним, «температура воспламенения» очага требуют некоторого пояснения. Как известно [54,81,87,26,31], понятие «температура воспламенения» является условным и зависит от многих факторов, включая кинетические характеристики реакции и характер внешнего теплоподвода к очагу. «Температура воспламенения» вводится с целью упростить решение задачи: до момента достижения «температуры воспламенения» можно пренебрегать химическими реакциями, протекающими в системе, и решать более простую задачу теплопроводности в инертной среде. В этом случае температура воспламенения – это температура, которую достигает система (в данном случае очаг) в процессе инертного нагрева; выше этой температуры нельзя пренебрегать химическими реакциями и необходимо решать полные кинетические уравнения.

Выбрать температуру воспламенения можно несколькими способами. Можно, например, считать температурой воспламенения такую температуру, при которой скорость реакции становится больше некоторого порогового уровня W_{cr} : $W(1, T_{ign}) = W_{cr}$. Пороговый уровень скорости реакции можно определить через скорость инертного нагрева очага. Введем скорость изменения тем-

пературы очага при инертном нагреве $\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_0$, тогда дополнительная скорость изменения температуры, связанная с протеканием химической реакции в очаге, будет (в адиабатическом приближении) $\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_Q = (Q_i/C_i)W(\eta, T)$. За момент воспламенения можно принять момент, когда отношение $\zeta = \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_Q / \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_0$ достигнет некоторого критического значения ζ_{cr} . Тогда критическая скорость реакции будет определяться соотношением $W_{cr} = \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_0 \zeta_{cr} C_i / Q_i$.

Можно определить температуру воспламенения через степень разложения вещества: пусть имеется некоторая критическая степень разложения $(1 - \eta_{cr})$, такая, что $1 - \eta_{cr} \ll 1$. Тогда нагрев можно считать инертным, пока достигнутая степень разложения меньше критического уровня, или $\eta > \eta_{cr}$. Если ввести изменение температуры очага по времени при инертном нагреве $T_0(t)$, тогда концентрация реагента $\eta = \eta_{cr}$ будет достигнута в момент t_{ign} , определяемый из уравнения

$$\eta_{cr} = 1 - \int_{t_{in}}^{t_{ign}} W(1, T_0(t)) dt$$

при заданной зависимости $T_0(t)$. Очевидно, температура воспламенения в этом случае будет равна $T_{ign} = T_0(t_{ign})$.

По-видимому, можно ввести множество определений «температуры воспламенения», отражающих различные особенности реального процесса, однако все они будут содержать в качестве определяющих параметров темп инертного нагрева очага и некоторые условные пороговые (критические) параметры, такие, например, как W_{cr} , ζ_{cr} , η_{cr} и т.д.

Выбор этих критических параметров, в значительной степени, произволен и может приводить к изменению температуры воспламенения очага в широких пределах. Для того, чтобы выбор конкретного значения критического параметра слабо влиял на конечные результаты модели, должны выполняться определенные условия.

Пусть скорость инертного нагрева очага равна $\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_0$, а вариации температуры воспламенения при выборе различных значений критического параметра составляют ΔT_{ign} . Тогда соответствующие вариации «момента воспламенения» очага будут равны $\Delta t_{ign} = \Delta T_{ign} / \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_0$. Если выполняется неравенство $\Delta t_{ign} / \Delta t_0 \ll 1$, вариации «момента воспламенения», связанные с неточностью его определения, не будут оказывать заметного влияния на конечные результаты модели. Это неравенство означает, что неточности определения «момента воспламенения» должны быть существенно меньше интервала между воспламенением соседних очагов. Только в этом случае понятие «температура воспламенения» имеет смысл.

Если одновременно выполняются это неравенство и неравенство (5.57), (5.59), можно считать, что очаги воспламеняются и мгновенно сгорают при достижении в процессе инертного нагрева температуры T_{ign} .

Отметим, что в безгазовых ГКС, в которых химическое взаимодействие происходит между конденсированными частицами, нижним пределом для температуры воспламенения будет либо температура плавления компонентов, либо температура образования эвтектик [113].

Таким образом, для «быстрых» реакций в уравнение теплопроводности (5.8) необходимо подставлять соотношение (5.58). Воспользуемся анализом, проведенным в разделах 5.1.1 - 5.1.3 для систем с «точечными» источниками энерговыделения. Во всех трех случаях эффективная мощность точечных ис-

точников определяется соотношением (5.54), которое с учетом (5.58) принимает вид

$$q_i(t) = Q_i I(t - t_i) g_i(t - t_i)$$

где $I(t - t_i)$ - ступенчатая функция: $I(t) = 0$ при $t < 0$ и $I(t) = 1$ при $t > 0$.

Таким образом, в двумерном и трехмерном случаях система с мгновенно сгорающими точечными очагами описывается уравнением теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T + \sum_i (Q_i / \rho c) I(t - t_i) g_i(t - t_i) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$$

Учтем, что для всех рассмотренных пространств имеет место предел (5.56). Тогда, для точечных источников с нулевой теплоемкостью, распределенных в бесконечной инертной матрице (в пространстве, на плоскости и на прямой), соответствующее уравнение получается предельным переходом при $\alpha \rightarrow \infty$:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T + \sum_i (Q_i / \rho c) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \delta(t - t_i) \quad (5.60)$$

При этом момент времени t_i соответствует моменту достижения температуры $T = T_{ign}$ в точке нахождения i -го очага при инертном прогреве связующего. Отметим, что время Δt_0 , входящее в неравенство (5.57), находится в процессе решения задачи (5.60), (5.4); после решения задачи, используя соотношение (5.58), можно оценить насколько справедливым для нее является рассматриваемое приближение.

Таким образом, предельная схема процесса горения ГКС, состоящей из химически активных частиц, распределенных в инертном теплопроводящем связующем, выглядит следующим образом. Вследствие сгорания (к некоторому моменту времени) определенного количества очагов, в связующем ГКС возникает температурное поле, которое изменяется за счет теплопроводности инертной среды. Если в процессе этого распространения тепла в точке нахождения какого-либо несгоревшего источника будет достигнута температура $T = T_{ign}$, произойдет мгновенное воспламенение и сгорание этого источника с выделени-

ем тепла Q_i . Процесс распространения реакции в такой системе связан с последовательным «срабатыванием» новых источников и распространением зоны повышенной температуры в области, где находятся еще не сгоревшие очаги.

В данной модели кинетика химических реакций играет менее важную роль, чем в обычных системах, рассматриваемых в теории горения [87], так как сводится к единственной величине – температуре воспламенения; других кинетических параметров в этой задаче нет. Вследствие этого определяющую роль здесь играет теплопроводность инертной среды, обеспечивающая проникание «волны нагрева» в зоны с активными очагами. В связи с этим рассматриваемый механизм распространения реакции по системе химически активных очагов, соединенных тепловыми связями, можно назвать «тепловой перколяцией», по аналогии с известной химической перколяцией [154].

5.2. Распространение реакции в одномерной системе

Рассмотрим более подробно распространение реакции в одномерной системе.

Такую систему можно представить себе, как цепочку, состоящую из точечных очагов, соединенных линейными теплопроводящими элементами, или как систему параллельных плоскостей – источников энергосвечения, разделенных слоями инертного теплопроводящего материала – связующего. Таким образом, рассматриваемая ниже система соответствует обоим описанным выше схемам ГКС с дискретными источниками энергосвечения (см. рис.5.1, 5.2). Для определенности будем рассматривать распространение реакции в системе с плоскими источниками в направлении x , перпендикулярном этим плоскостям.

Пусть x_i - координаты очагов; Q_i - количество тепла, выделяющееся с единицы площади очага ($i = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$).

Задача описывается одномерным уравнением теплопроводности (5.60) с плоскими источниками. Так как уравнение (5.60) является линейным, температуру в любой точке x системы в момент времени t можно представить в виде суммы

$$T(t, x) = T_{in} + \sum_{i(t)} \Delta T_i(t - t_i, x - x_i) \quad (5.61)$$

где T_{in} - начальная температура системы; t_i - момент воспламенения i -го очага, находящегося в точке x_i ; $\Delta T_i(t, x)$ - температура, созданная в точке x в момент времени t одиночным точечным источником, находящимся в точке $x=0$, воспламенившимся в момент времени $t=0$. Суммирование в выражении (5.61) производится по всем источникам i , воспламенившимся к моменту времени t .

Для плоской задачи функция $\Delta T_i(t, x)$ определяется известным решением уравнения (5.60)

$$\Delta T_i(t, x) = (Q_i / c\rho) \frac{1}{2\sqrt{\pi \kappa t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\kappa t}\right) \quad (5.62)$$

Рассмотрим источник, находящийся в точке x_k , не воспламенившийся к моменту времени t . Температура, созданная в точке x_k в момент времени t всеми источниками $i \neq k$, воспламенившимися к моменту t , будет равна

$$T(t, x_k) - T_{in} = \frac{1}{2c\rho\sqrt{\pi \kappa}} \sum_{i(t)} \frac{Q_i}{\sqrt{t - t_i}} \exp\left(-\frac{(x_k - x_i)^2}{4\kappa (t - t_i)}\right) \quad (5.63)$$

При последовательном распространении реакции по очагам, очаг i воспламеняется только после того, как воспламенился очаг $(i-1)$. В этом случае выражение (5.63) принимает вид

$$T(t, x_k) - T_{in} = \frac{1}{2c\rho\sqrt{\pi \kappa}} \sum_{i=-\infty}^{m(t)} \frac{Q_i}{\sqrt{t - t_i}} \exp\left(-\frac{(x_k - x_i)^2}{4\kappa (t - t_i)}\right) \quad (5.64)$$

где $m(t)$ – номер последнего очага, воспламенившегося к моменту времени t . Здесь для простоты начальные условия снесены на $-\infty$, чтобы исключить их влияние на рассматриваемый процесс.

В соответствии с описанной выше схемой, будем считать, что воспламенение и сгорание очага x_k происходит мгновенно, как только температура $T(t, x_k)$ достигнет значения T_{ign} . В дальнейшем считается, что температура воспламенения T_{ign} одинаковая для всех очагов.

Таким образом, момент t_k воспламенения очага x_k определяется решением алгебраического уравнения

$$T_{ign} - T_{in} = \frac{1}{2c\rho\sqrt{\pi\kappa}} \sum_{i=-\infty}^{k-1} \frac{Q_i}{\sqrt{t_k - t_i}} \exp\left(-\frac{(x_k - x_i)^2}{4\kappa(t_k - t_i)}\right) \quad (5.65)$$

Вообще говоря, уравнение (5.65) может иметь множество решений, однако, в качестве момента воспламенения t_k должно быть взято минимальное значение t_k из всех возможных решений.

В дальнейшем будем рассматривать распространение реакции в системе равномерно расположенных одинаковых очагов, когда $x_k = l_0 k$ и $Q_k = Q_0$ для всех k . Здесь l_0 - расстояние между соседними очагами.

Тогда уравнение (5.65) принимает вид

$$T_{ign} - T_{in} = \frac{Q_0}{2c\rho\sqrt{\pi\kappa}} \sum_{i=-\infty}^{k-1} \frac{1}{\sqrt{t_k - t_i}} \exp\left(-\frac{(k-i)^2 l_0^2}{4\kappa(t_k - t_i)}\right) \quad (5.66)$$

Будем описывать процесс в безразмерных переменных.

Для этого введем безразмерное время

$$s = t(\kappa/l_0^2) \quad (5.67)$$

безразмерную температуру

$$\theta = \frac{T - T_{in}}{T_{ad} - T_{in}} \quad (5.68)$$

и безразмерную температуру воспламенения

$$\varepsilon = \frac{T_{ign} - T_{in}}{T_{ad} - T_{in}} \quad (5.69)$$

Здесь введена адиабатическая температура системы, определяемая соотношением

$$T_{ad} - T_{in} = \frac{Q_0}{\rho c l_0} \quad (5.70)$$

В безразмерных переменных температура в точке источника k определяется выражением

$$2\sqrt{\pi} \theta(s, k) = \sum_{i=-\infty}^{m(s)} \frac{1}{\sqrt{s - s_i}} \exp\left(-\frac{(k - i)^2}{4(s - s_i)}\right) \quad (5.71)$$

а момент воспламенения очага k определяется как минимальное значение всех решений s_k уравнения

$$2\sqrt{\pi} \varepsilon = \sum_{i=-\infty}^{k-1} \frac{1}{\sqrt{s_k - s_i}} \exp\left(-\frac{(k - i)^2}{4(s_k - s_i)}\right) \quad (5.72)$$

при заданных s_i ($i < k$).

Уравнения (5.71) и (5.72) являются основными уравнениями рассматриваемой модели распространения реакции в одномерной системе точечных очагов, когда определяющий механизм передачи энергии - тепловая перколяция. Рассматриваемая задача является однопараметрической: все решения системы зависят от единственного параметра ε - безразмерной температуры воспламенения очагов.

Введем период индукции, как интервал времени между воспламенением соседних очагов

$$\tau_i = s_i - s_{i-1} \quad (5.73)$$

Величину, обратную безразмерному периоду индукции, можно рассматривать как безразмерную «скорость распространения реакции» на участке между источниками $(i-1)$ и i .

$$\omega_i = 1/\tau_i \quad (5.74)$$

5.3. Стационарное распространение реакции

Будем предполагать существование стационарного режима распространения реакции по одномерной системе точечных источников тепловыделения. Это означает, что период индукции и, следовательно, средняя скорость распространения реакции одинаковы для всех источников, т.е. $\tau_i = \tau$ и $\omega_i = \omega = 1/\tau$ для всех i .

В этом случае с точностью до несущественного слагаемого $s_k = \tau k$, а уравнение (5.72) после простых преобразований принимает вид

$$2\sqrt{\pi\varepsilon} = \sqrt{\omega} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{k}} \exp(-\omega k/4) \quad (5.75)$$

Решением уравнения (5.75) является зависимость $\omega(\varepsilon)$ безразмерной скорости распространения реакции от безразмерной температуры воспламенения очагов. Эта зависимость, полученная численным решением уравнения (5.75), показана на рис.5.3. Все решения уравнения (5.75) соответствуют $\varepsilon < 1$, т.е. области, где адиабатическая температура системы больше температуры воспламенения источников. В области $\varepsilon > 1$, как и следовало ожидать, уравнение (5.75) не имеет действительных решений, так как средняя температура между соседними очагами, как следует из определения (5.70), не может быть больше адиабатической температуры системы.

В пределе $\varepsilon \rightarrow 0$ в правой части уравнения (5.75) существенным оказывается только первый член ряда. Таким образом, асимптотическое решение уравнения (5.75) при $\varepsilon \rightarrow 0$ имеет вид

$$2\sqrt{\pi\varepsilon} = \omega^{1/2} \exp(-\omega/4)$$

Представляет интерес зависимость температуры от времени в точке нахождения очага вплоть до момента его воспламенения при стационарном распространении реакции в системе.

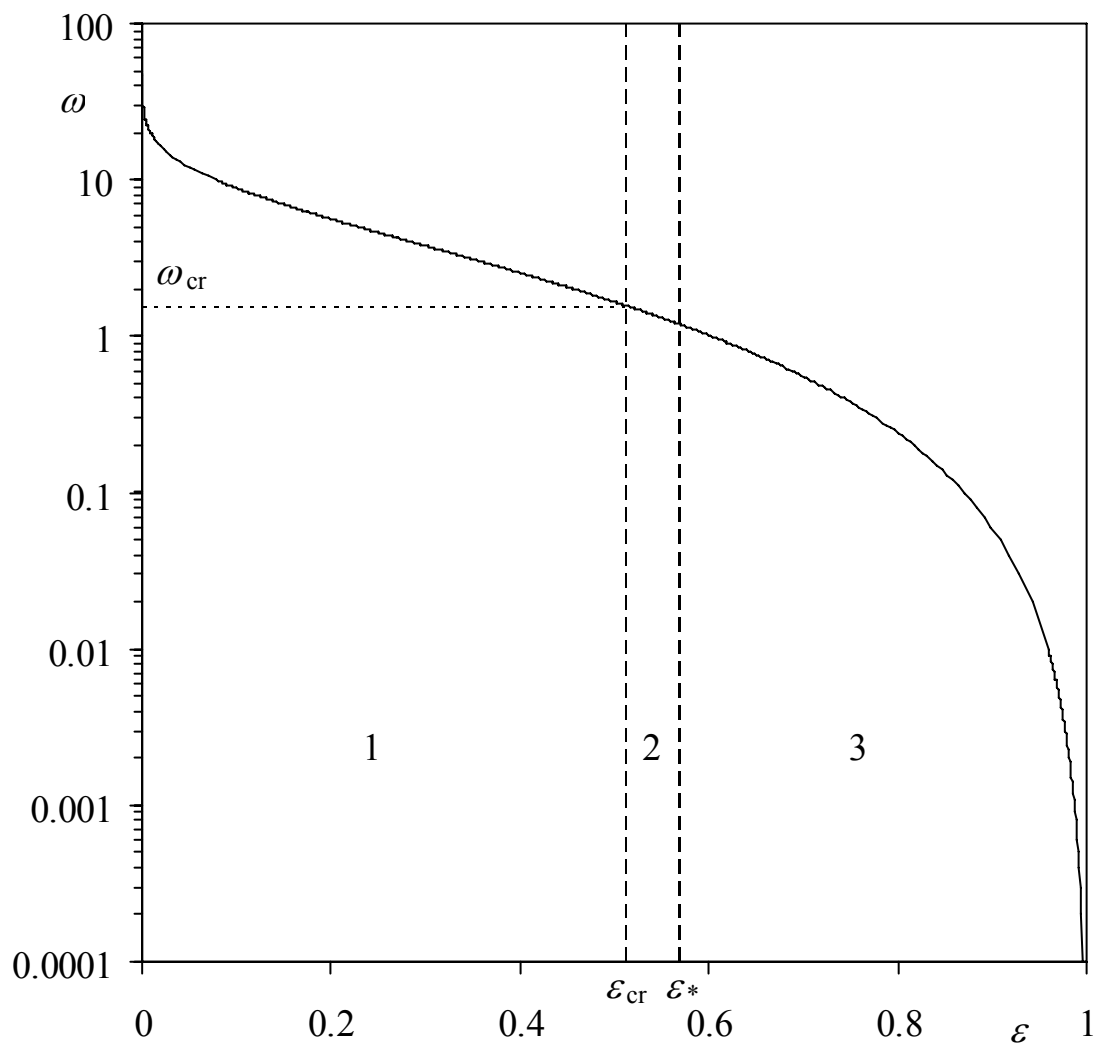


Рис.5.3. Зависимость безразмерной скорости стационарного распространения реакции в зависимости от относительной температуры

воспламенения источников ε .

- 1- область устойчивости стационарного режима распространения реакции;
- 2 – область неустойчивости стационарного режима распространения реакции;
- 3 – область, в которой стационарное (даже неустойчивое) распространение реакции невозможно.

Рассмотрим следующую задачу. Пусть очаги принудительно воспламеняются друг за другом с одинаковыми интервалами τ . Другими словами, рассмотрим принудительное зажигание очагов с постоянной скоростью $\omega = 1/\tau$.

Рассмотрим, как при этом изменяется температура в точке нахождения, например, очага $k = 0$. За момент $s = 0$ примем момент зажигания этого очага.

В этом случае уравнение (5.71) принимает вид

$$2\sqrt{\pi} \theta(s,0) = \sum_{n=m}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{s+n\tau}} \exp\left(-\frac{n^2}{4(s+n\tau)}\right) \quad (5.76)$$

и описывает изменение температуры в точке нахождения очага $k = 0$ в интервале времени $-m\tau < s < -(m-1)\tau$, т.е. в интервале между воспламенением очагов $i = -m$ и $i = -(m-1)$; где $m = 1, 2, \dots$; $s < 0$.

На рис.5.4 и 5.5 приведены зависимости безразмерной температуры в точке нахождения очага $k = 0$ от времени при принудительном последовательном зажигании очагов с постоянной скоростью для разных безразмерных скоростей ω . Значками отмечены моменты воспламенения предыдущих очагов.

Видно, что для $\omega > 1.2$ температура в точке нахождения очага монотонно возрастает с течением времени и достигает максимального значения в момент $s = 0$, соответствующий моменту принудительного зажигания очага. Очевидно, достигнутая в этот момент температура может рассматриваться как температура воспламенения очага. В то же время, для $\omega < 1.2$ зависимость $\theta(s,0)$ не является монотонной: температура достигает максимального значения раньше, чем произойдет принудительное зажигание этого очага. Таким образом, температура в очаге в момент времени $s = 0$ не может рассматриваться как температура воспламенения очага, так эта температура уже была достигнута раньше и очаг должен был самопроизвольно воспламениться при $s < 0$. Это означает, что при $\omega < 1.2$ в рассматриваемой системе не может существовать стационарного режима самопроизвольного распространения реакции.

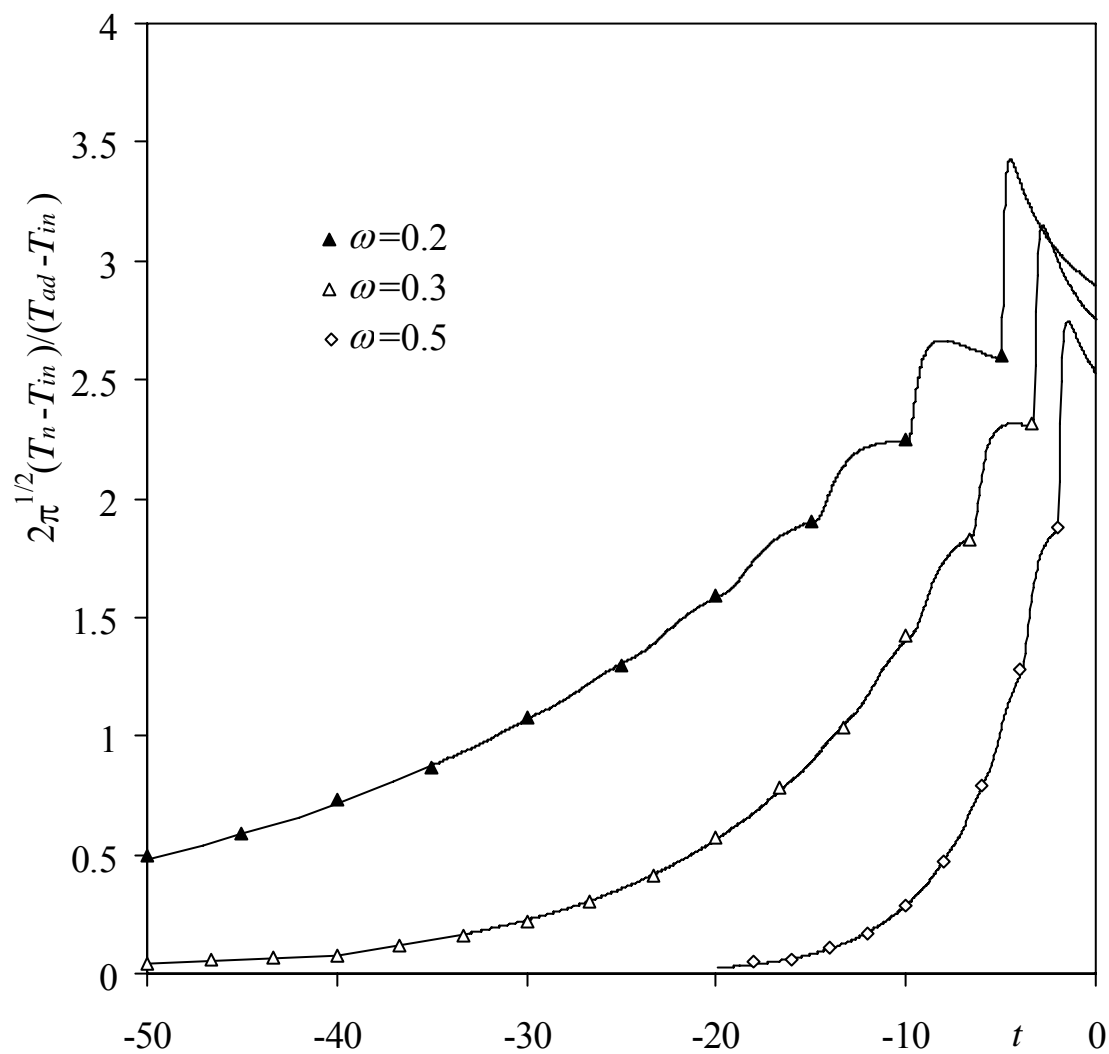


Рис.5.4. Зависимости безразмерной температуры в точке x_n от времени при принудительном последовательном зажигании очагов с постоянной скоростью. Значками указаны моменты последовательного «срабатывания» точечных источников.

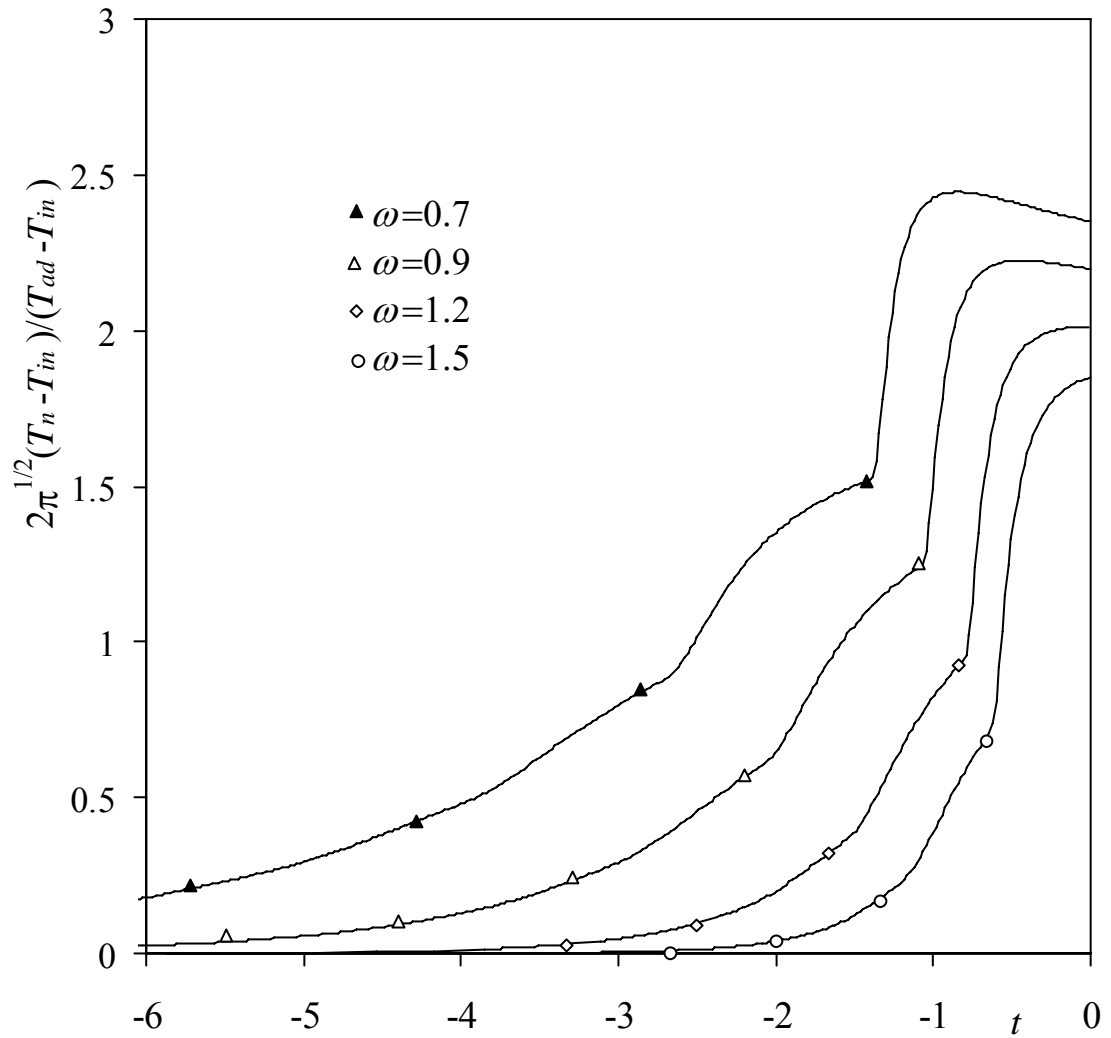


Рис.5.5. Зависимости безразмерной температуры в точке x_n от времени при принудительном последовательном зажигании очагов с постоянной скоростью. Значками указаны моменты последовательного «срабатывания» точечных источников.

Можно сказать, что необходимым (но не достаточным) условием существования стационарного режима самопроизвольного распространения реакции в рассматриваемой системе является положительная производная $\left. \frac{d\theta(s,0)}{ds} \right|_{s=0}$.

Предельным случаем, очевидно, является случай, когда в момент $s = 0$ температура очага достигает максимального значения и при этом $\left. \frac{d\theta(s,0)}{ds} \right|_{s=0} = 0$.

Используя уравнение (5.76) при $m = 1$, получим

$$2\sqrt{\pi} \left. \frac{d\theta(s,0)}{ds} \right|_{s=0} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} (n\omega/2 - 1)(\omega/n)^{3/2} \exp(-n\omega/4) \equiv \zeta_0 \quad (5.77)$$

На рис.5.6 показана зависимость безразмерной производной (5.77) от безразмерной скорости ω стационарного распространения волны зажигания очагов. Из этого рисунка видно, что при $\omega < 1.2$ производная (5.77) становится отрицательной, чего не может быть при стационарном самопроизвольном распространении реакции по системе точечных очагов.

Таким образом, значение $\omega_* \approx 1.2$ можно рассматривать как нижнюю оценку скорости, при которой еще возможен (пусть даже неустойчивый) режим стационарного самопроизвольного распространения реакции в исследуемой системе. На зависимости $\omega(\varepsilon)$, показанной на рис.5.3, этой скорости соответствует значение $\varepsilon_* = 0.568$, которое можно рассматривать как верхнюю оценку критического значения параметра ε , ограничивающего область существования стационарного режима самопроизвольного распространения реакции. Правее значения $\varepsilon = \varepsilon_*$ (область 3, рис.5.3) стационарный процесс распространения реакции не возможен; эта часть кривой является формальным решением уравнения (5.75) и не соответствует какому-либо физическому процессу.

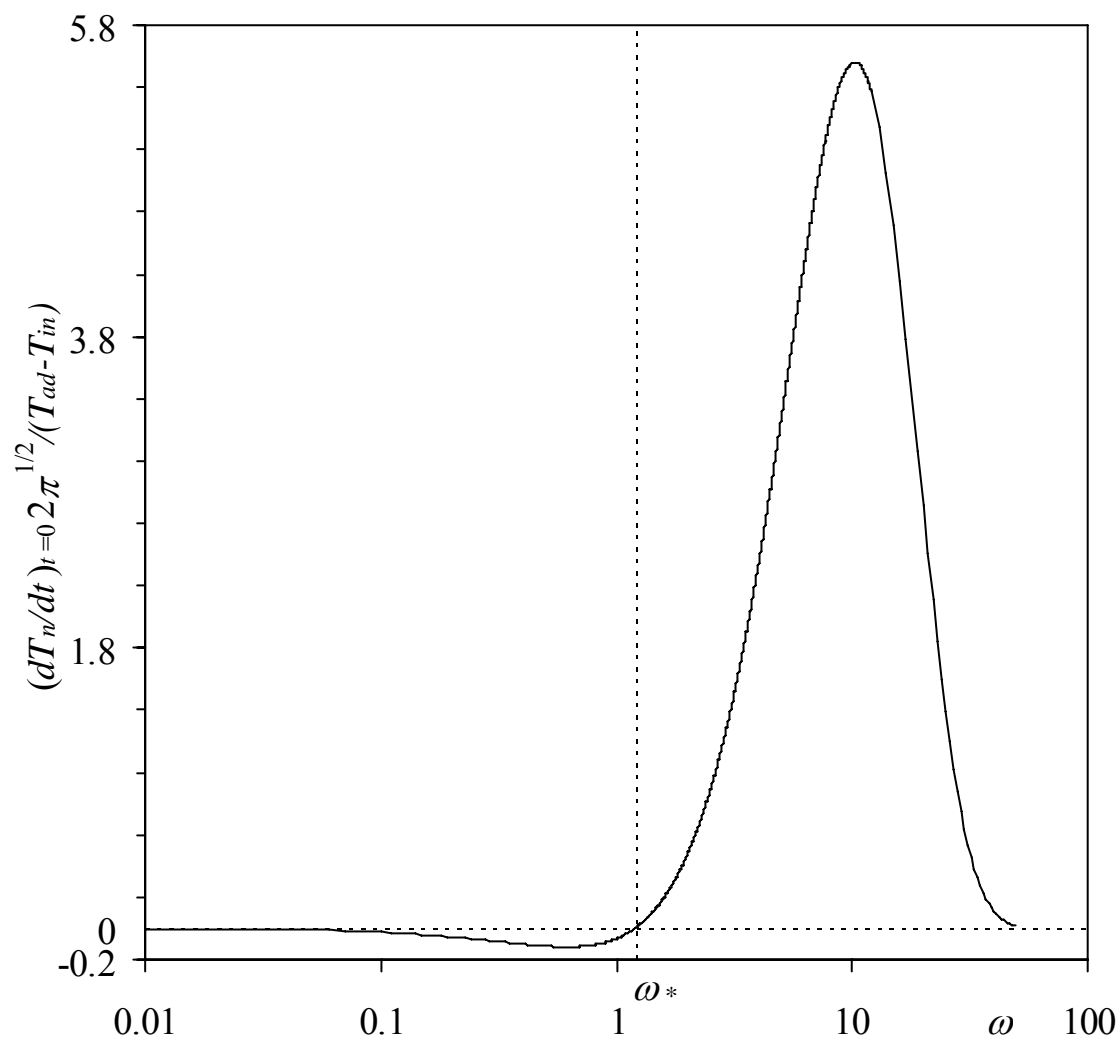


Рис.5.6. Зависимость безразмерной производной температуры $(dT_n/dt)_{t=0}$ от безразмерной скорости распространения реакции.

5.4. Устойчивость стационарного режима распространения реакции

В области $\varepsilon < \varepsilon_*$ могут существовать неустойчивые стационарные режимы произвольного распространения реакции по одномерной системе точечных источников энерговыведения.

Рассмотрим линейную устойчивость стационарного режима самопроизвольного распространения реакции.

При нестационарном распространении реакции моменты последовательного воспламенения очагов определяются решением общего уравнения (5.72). Будем считать, что все очаги с номерами $k < n$ воспламенялись с равными промежутками τ , так, что моменты воспламенения этих очагов определяются соотношением

$$s_k = s_k^0 \equiv \tau k \quad (5.78)$$

Другими словами, до очага с номером $k = n$ реакция распространялась с постоянной скоростью, определяемой решением уравнения (5.75). В момент воспламенения очага $k = n$ возникло возмущение, которое привело к изменению интервала τ_n : $\tau_n = \tau + \Delta_n$, где Δ_n - начальное возмущение. В результате все последующие интервалы времени между воспламенением соседних очагов также будут отличаться от стационарного значения τ .

Таким образом, при $k \geq n$ моменты воспламенения очага с номером k определяются соотношением

$$s_k = s_k^0 + \Delta_k \equiv \tau k + \Delta_k \quad (5.79)$$

где Δ_k - отклонения от стационарного значения.

Можно считать, что время воспламенения всех очагов определяется соотношением (5.79), однако для $k < n$ $\Delta_k = 0$.

Подставляя соотношения (5.78), (5.79) в уравнение (5.72), получим

$$2\sqrt{\pi}\varepsilon = \sum_{i=-\infty}^{n-1} \frac{1}{\sqrt{(k-i)\tau + \Delta_k}} \exp\left(-\frac{(k-i)^2}{4((k-i)\tau + \Delta_k)}\right) + \sum_{i=n}^{k-1} \frac{1}{\sqrt{(k-i)\tau + \Delta_k - \Delta_i}} \exp\left(-\frac{(k-i)^2}{4((k-i)\tau + \Delta_k - \Delta_i)}\right) \quad (5.80)$$

Считая возмущения Δ_k малыми, удовлетворяющими условиям $\Delta_k \ll \tau k$, разложим уравнение (5.80) в ряд по величинам Δ_k , ограничиваясь линейными членами.

В результате, после простых преобразований, получим

$$\Delta_k \sum_{i=1}^{\infty} (i\omega/2 - 1) i^{-3/2} \exp(-i\omega/4) = \sum_{i=n}^{k-1} \Delta_i ((k-i)\omega/2 - 1) (k-i)^{-3/2} \exp(-(k-i)\omega/4) \quad (5.81)$$

Учитывая определение безразмерной производной (5.77), уравнение (5.81) можно представить в виде

$$\Delta_k 2\zeta_0 = \sum_{i=1}^k \Delta_{k-i} (i\omega/2 - 1) (\omega/i)^{3/2} \exp(-i\omega/4) \quad (5.82)$$

Здесь без потери общности принято $n=0$.

Уравнения (5.81), (5.82) можно рассматривать как рекуррентные соотношения, позволяющие последовательно определять значения параметров Δ_k для $k = n+1, n+2, \dots$, если задано начальное возмущение Δ_n . В силу линейности уравнений (5.81), (5.82) можно рассматривать Δ_k как отношение текущего возмущения к начальному. В этом случае начальным условием будет $\Delta_n=1$.

Уравнение (5.82) описывает развитие возмущений в рассматриваемой системе в линейном приближении. В отличие от обычных уравнений теории линейной устойчивости [68], описывающих развитие возмущений во времени, уравнение (5.82) не является дифференциальным и описывает зависимость возмущения Δ_k от дискретной переменной k .

Решение уравнения (5.82) будем искать в виде

$$\Delta_k = (-1)^k a^k; \quad a > 0; \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (5.83)$$

где действительное число a - инкремент роста возмущений.

Если $a < 1$ возмущения с течением времени (с ростом k) убывают и стационарный режим распространения реакции в рассматриваемой системе является устойчивым к малым возмущениям. Если $a > 1$ возмущения с течением времени неограниченно растут и стационарный режим является неустойчивым.

Подставляя (5.83) в (5.82) получим характеристическое уравнение

$$2\zeta_0 = \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i a^{-i} (i\omega/2 - 1) (\omega/i)^{3/2} \exp(-i\omega/4) \quad (5.84)$$

Здесь верхний предел в сумме заменен бесконечностью. Это связано, во-первых, с тем, что при анализе устойчивости интерес представляет именно асимптотическое поведение решения уравнения (5.82) при $k \gg 1$, а во-вторых, с тем, что слагаемые в правой части экспоненциально убывают с постом номера i и сумма быстро сходится к своему асимптотическому значению.

На рис.5.8 линией 2 показана зависимость инкремента a от безразмерной температуры воспламенения ε , полученная решением уравнений (5.84), (5.77), (5.75). Эта линия пересекает уровень $a = 1$ в точке $\varepsilon = \varepsilon_{cr} \approx 0.5115$. Для значений параметра $\varepsilon < \varepsilon_{cr}$ стационарный режим распространения реакции в рассматриваемой системе является устойчивым. Для температур воспламенения очагов, больших критической, $\varepsilon > \varepsilon_{cr}$, стационарный режим оказывается неустойчивым и сменяется более сложными нестационарными режимами распространения реакции. Критическому значению безразмерной температуры воспламенения ε_{cr} соответствует критическое значение безразмерной скорости стационарного распространения реакции $\omega_{cr} \approx 1.573$ (рис.5.3). Устойчивых стационарных процессов распространения реакции со скоростями $\omega < \omega_{cr}$ в рассматриваемой системе не существует.

Граница устойчивости стационарного режима распространения реакции показана на рис.5.3.

5.5. Нестационарное распространение реакции

В области неустойчивого распространения реакции в рассматриваемой одномерной системе моменты последовательного воспламенения очагов определяются решением общего уравнения (5.72).

Расчет нестационарного распространения реакции по одномерной системе одинаковых точечных источников проводился следующим образом. Предварительно создавалось начальное температурное поле, имитирующее процесс зажигания системы. Для этого принудительно с равными промежутками τ_{in} производилось последовательное «зажигание» некоторого количества N_{in} очагов. После этого система предоставлялась самой себе и эволюционировала в соответствии с уравнением (5.72). Из этого уравнения последовательно находились моменты воспламенения очагов, начиная с $k = N_{in} + 1$. Число N_{in} варьировалось в широких пределах. Расчеты для разных значений N_{in} показали, что для $N_{in} \geq 1000$ результаты не зависят от конкретного значения N_{in} .

Анализ показал, что в области устойчивости стационарного режима, т.е. при $\varepsilon < \varepsilon_{cr}$, интервалы между последовательным воспламенением очагов быстро достигают своего стационарного значения, соответствующего решению уравнения (5.75).

Когда значение безразмерной температуры воспламенения ε становится несколько больше критического ε_{cr} интервалы между воспламенением соседних очагов не выходят на постоянный уровень, а колеблются вокруг решения уравнения (5.75). Для разных значений параметра ε зависимости локальной скорости (5.74) распространения реакции от номера очага показаны на рис.5.7. Здесь нулевым, считается очаг $k = N_{in} + 1$. Для ε , мало отличающихся от кри-

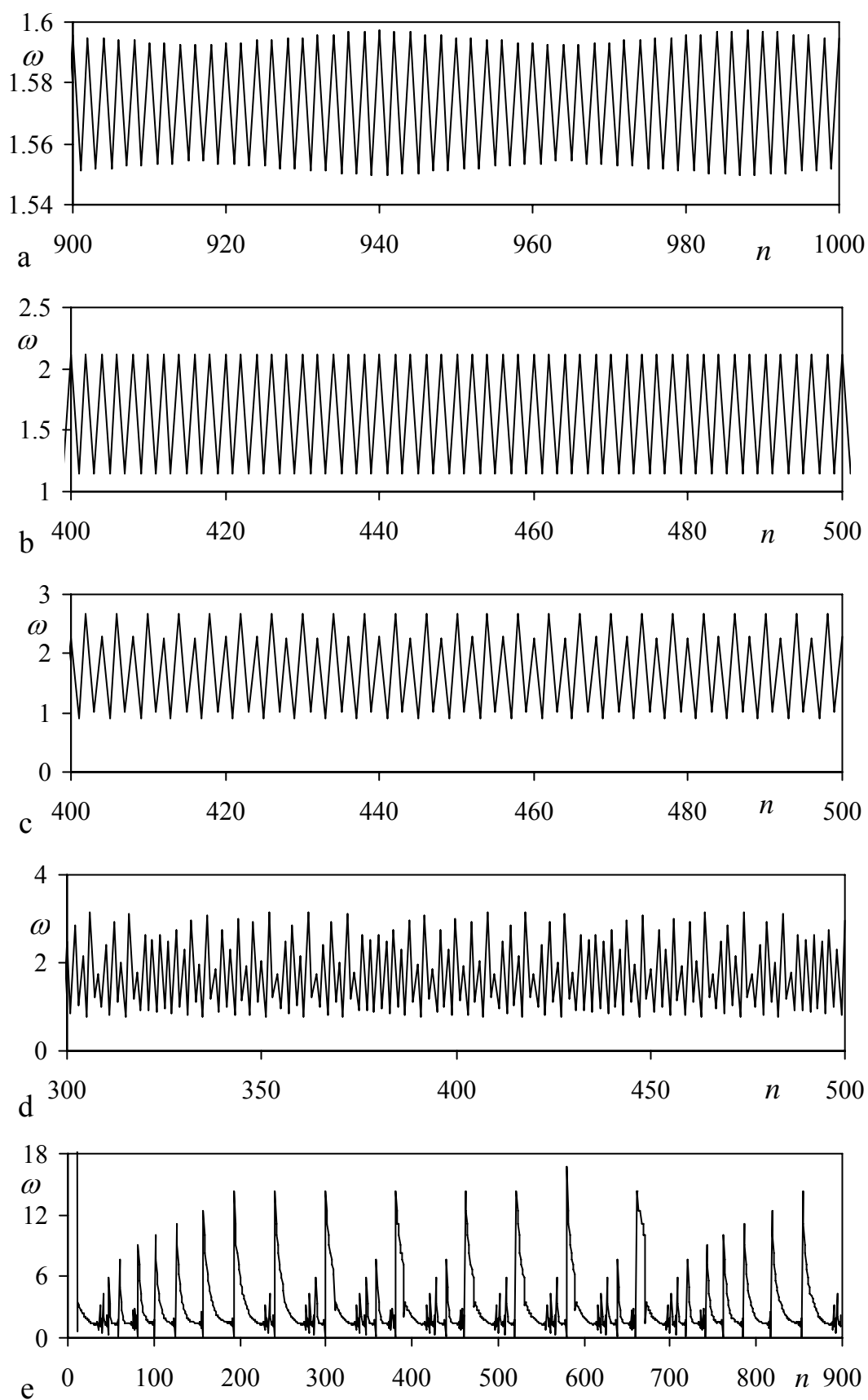


Рис.5.7. Скорость распространения реакции как функция дискретного времени для разных значений ε : а - $\varepsilon=0.5115$; б - $\varepsilon=0.52$; в - $\varepsilon=0.53$; д - $\varepsilon=0.535$; е - $\varepsilon=0.54$.

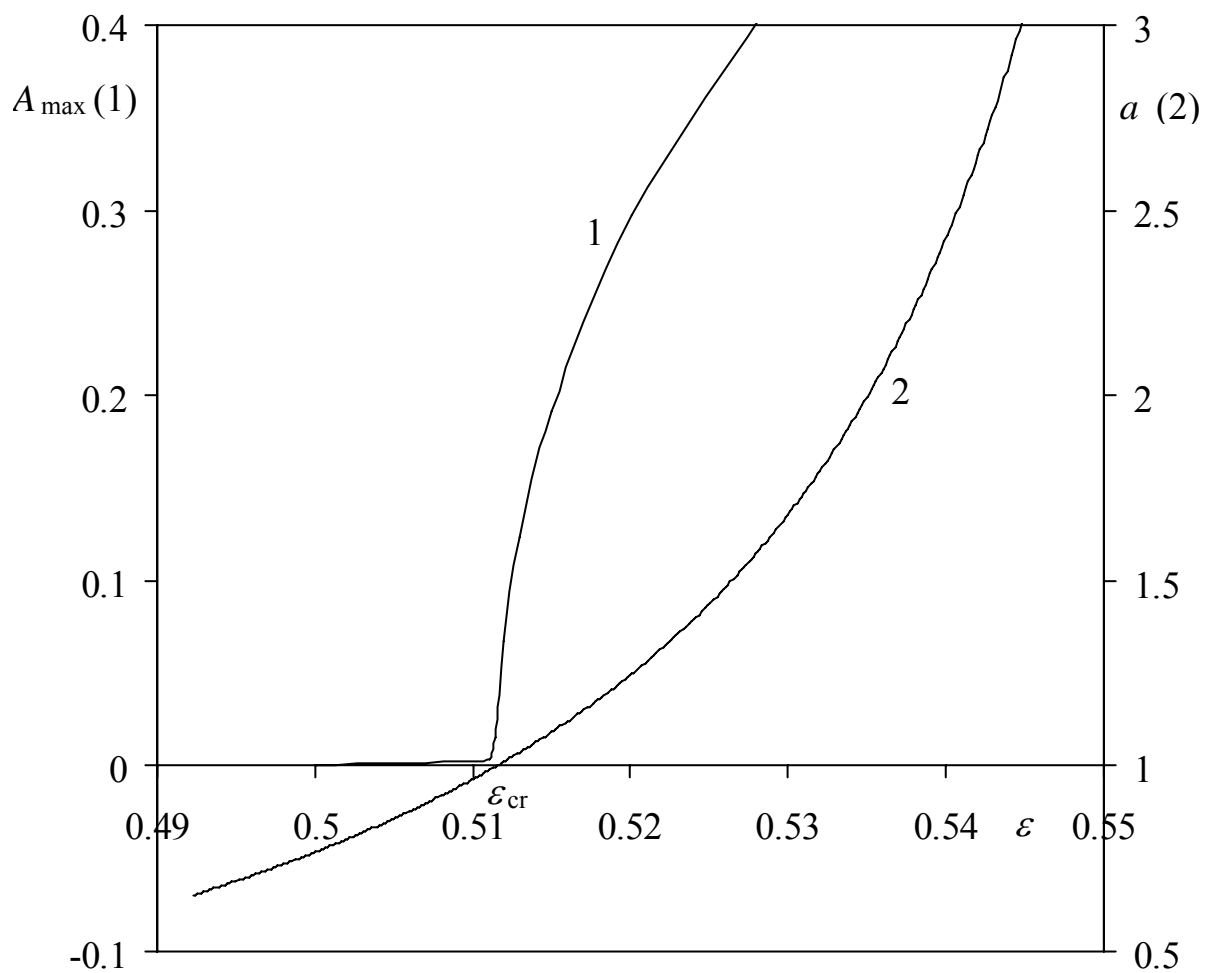


Рис.5.8. Зависимости относительной амплитуды (линия 1) скорости распространения фронта реакции и инкремента a (линия 2), от безразмерной температуры воспламенения очагов ε .

тического значения ε_{cr} , эти зависимости являются периодическими, а их амплитуды зависят от значения параметра ε . На рис.5.8 (линия 1) показана зависимость амплитуды A_{max} колебаний локальной скорости распространения реакции от параметра ε вблизи границы устойчивости стационарного режима. Видно, что при $\varepsilon < \varepsilon_{\text{cr}}$ можно считать $A_{\text{max}}=0$, в то время, как в области неустойчивости $\varepsilon > \varepsilon_{\text{cr}}$ амплитуда растет в зависимости от ε как $A_{\text{max}} \sim \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{\text{cr}}}$.

Отметим, что потерю устойчивости можно рассматривать как обобщенный фазовый переход второго рода, рассматриваемый в синергетике [125]. В соответствии с общей схемой фазового перехода, предложенной Ландау, безразмерную температуру воспламенения ε следует рассматривать как параметр порядка, а амплитуда колебаний локальной скорости распространения реакции A_{max} всегда соответствует минимуму некоторой структурной функции, которая вблизи границы устойчивости определяется соотношением $\Phi = \Phi_0 - \alpha(\varepsilon - \varepsilon_{\text{cr}})A_{\text{max}}^2 + \beta A_{\text{max}}^4$, где $\Phi_0, \alpha, \beta - \text{const}$, причем, $\alpha\beta > 0$.

Следует заметить, что в докритической области $\varepsilon < \varepsilon_{\text{cr}}$ также существуют небольшие незатухающие колебания локальной скорости распространения реакции. Это проявляется в виде модуляции скорости, хорошо заметной на рис.5.7а. На рис.5.8 также видно, что в области линейной устойчивости $\varepsilon \leq \varepsilon_{\text{cr}}$ амплитуда колебаний A_{max} не равна строго нулю, хотя и принимает очень малые значения. Анализ показал, что это - эффект второго порядка, который не может быть получен в рамках рассмотренной выше линейной устойчивости системы. Таким образом, система теряет устойчивость несколько раньше, чем это предсказывает линейная теория устойчивости.

Увеличение параметра ε ведет к усложнению зависимости локальной скорости распространения реакции от номера очага (рис.5.7): скорость меняется от простых гармонических колебаний до хаотических. Из рис.5.7d,e видно, что уже при $\varepsilon \approx 0.535$ локальная скорость ω колеблется хаотически, а при $\varepsilon \approx 0.54$

изменения скорости имеют характер нелинейных колебаний в динамических системах [79,95,125].

Следует отметить, что при $\varepsilon > 0.535$ получить реакцию, самостоятельно распространяющуюся в течение сколь угодно длительного времени не удалось. Это говорит о том, что критическое значение, при котором еще возможно самостоятельное распространение (даже нестационарное) волны воспламенения по одномерной системе точечных очагов существенно меньше полученного выше значения $\varepsilon_* \approx 0.568$. Анализ показал, что при $\varepsilon > 0.535$ температура в точке расположения одного из очередных источников никогда не достигает температуры воспламенения, что ведет к падению температуры в последующих очагах и к прекращению процесса.

Чем больше значение параметра ε , тем труднее создать процесс, продолжающийся неограниченное время. Так для создания незатухающего процесса при $\varepsilon > 0.53$ необходимо очень медленно включать начальные источники, т.е. создавать большие интервалы τ_{in} между ними. Чем больше сверхкритическое значение ε , тем больше должны быть эти интервалы. Увеличение τ_{in} ведет к созданию некоторого начального температурного фона для последующего процесса, что способствует его стабилизации. После этого процесс может длиться неограниченно долго, хотя и будет нестационарным.

Чем больше сверхкритическое значение ε , тем больше диапазон изменения амплитуды колебаний локальной скорости ω : в процессе распространения реакции возникают как очень большие скорости (малые интервалы τ_i), так и очень малые скорости (большие интервалы τ_i).

Представляет также интерес рассмотреть как меняются интервалы τ_i между последовательным воспламенением очагов в процессе распространения реакции для разных значений параметра ε . Эти зависимости представлены на рис.5.9. Отметим, что эти зависимости являются дискретными: они состоят из

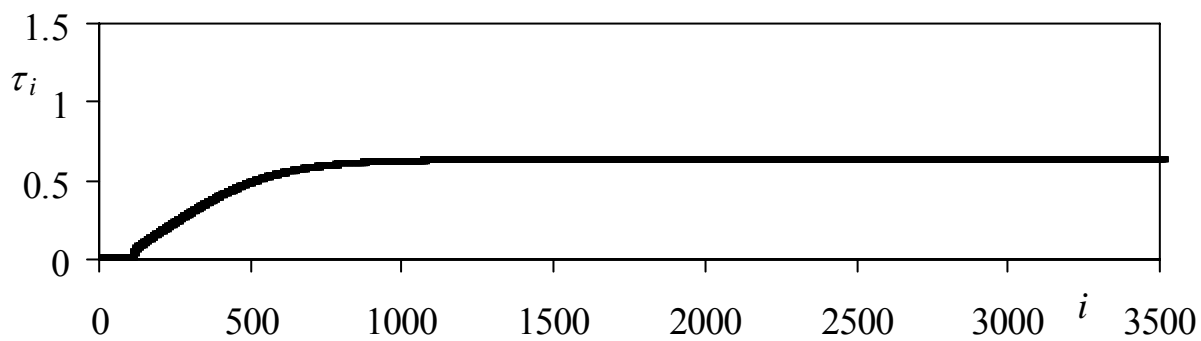


Рис.5.9а - $\varepsilon=0.511$

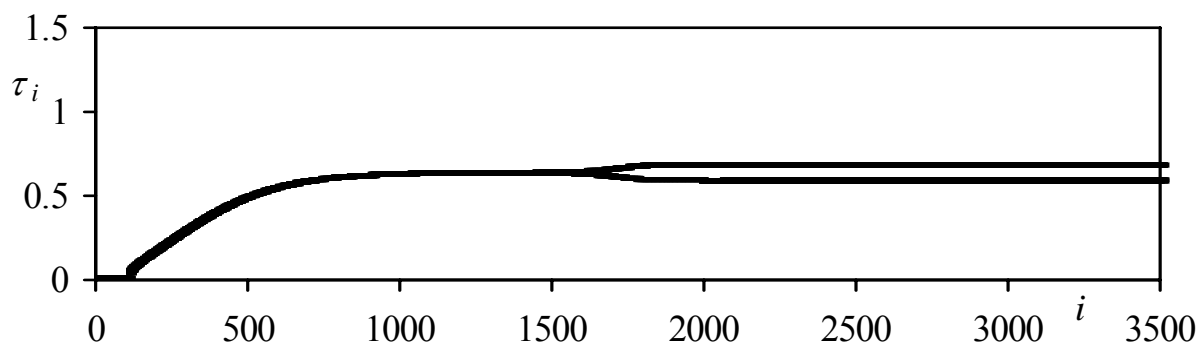


Рис.5.9b - $\varepsilon=0.512$ (чуть больше критического)

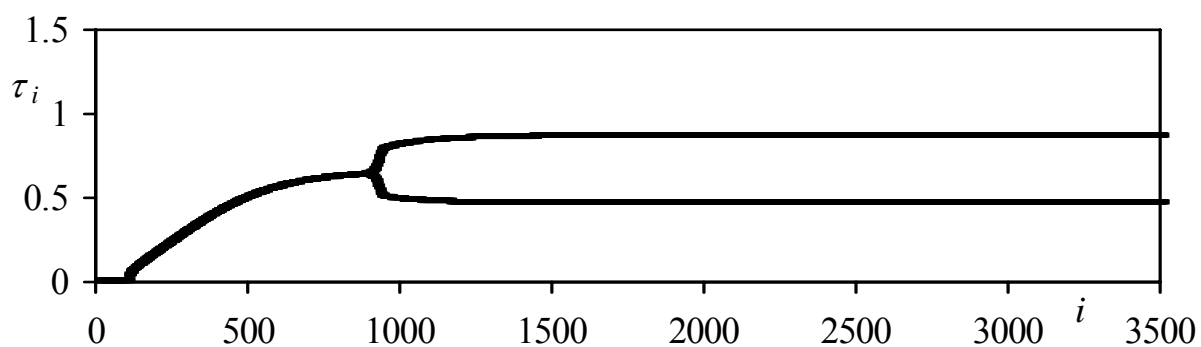


Рис.5.9с - $\varepsilon=0.52$

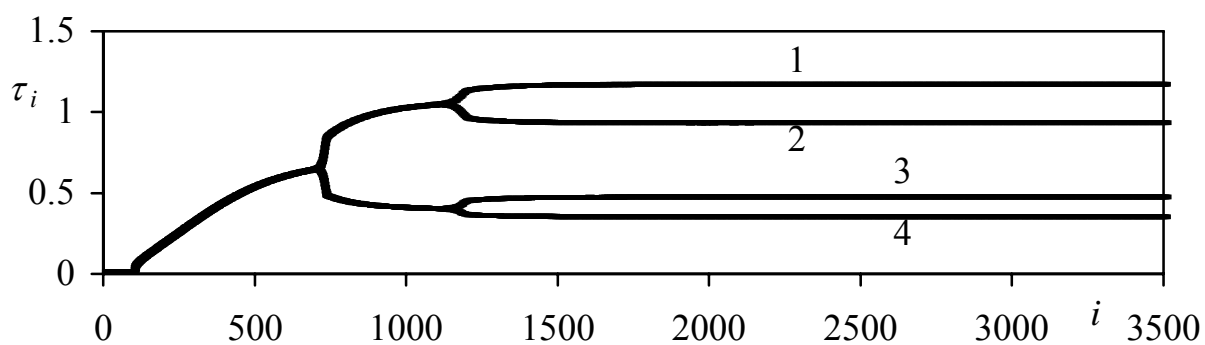


Рис.5.9d - $\varepsilon=0.533$

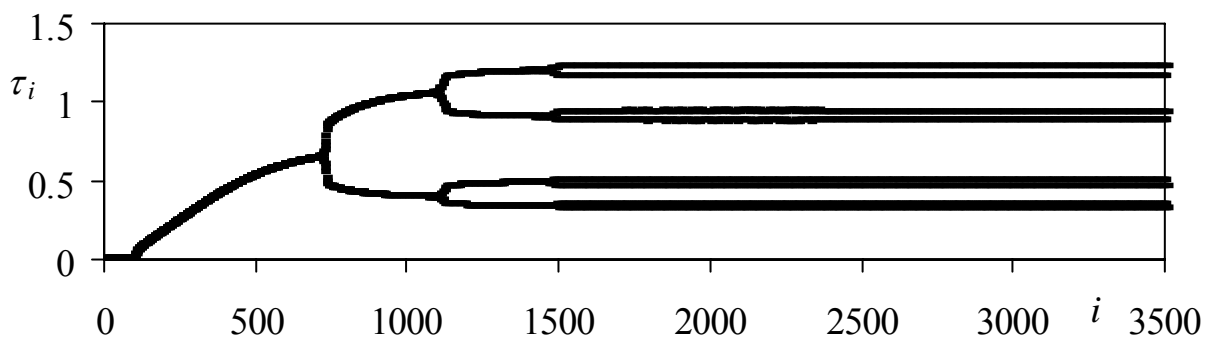


Рис.5.9e - $\varepsilon=0.534$

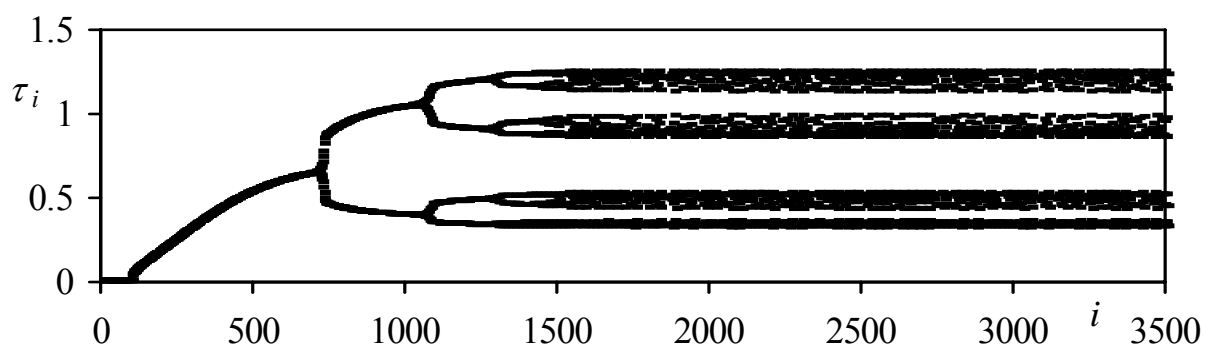


Рис.5.9f - $\varepsilon=0.5343$

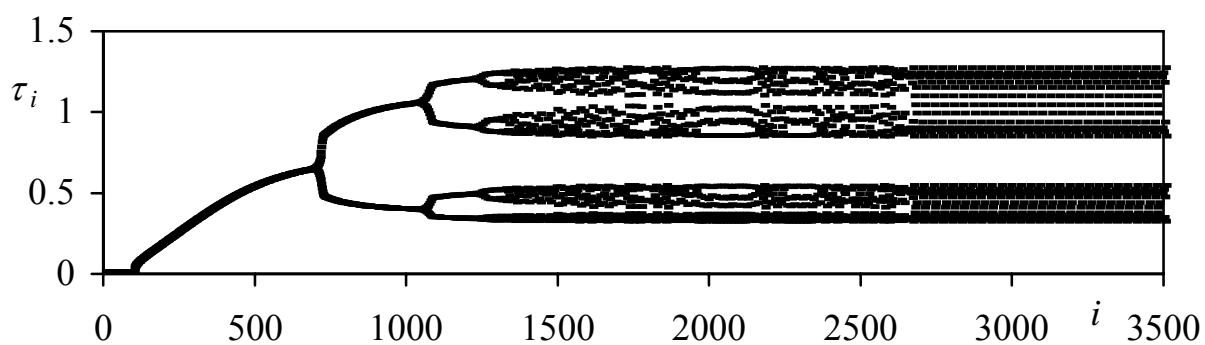


Рис.5.9g - $\varepsilon=0.5345$

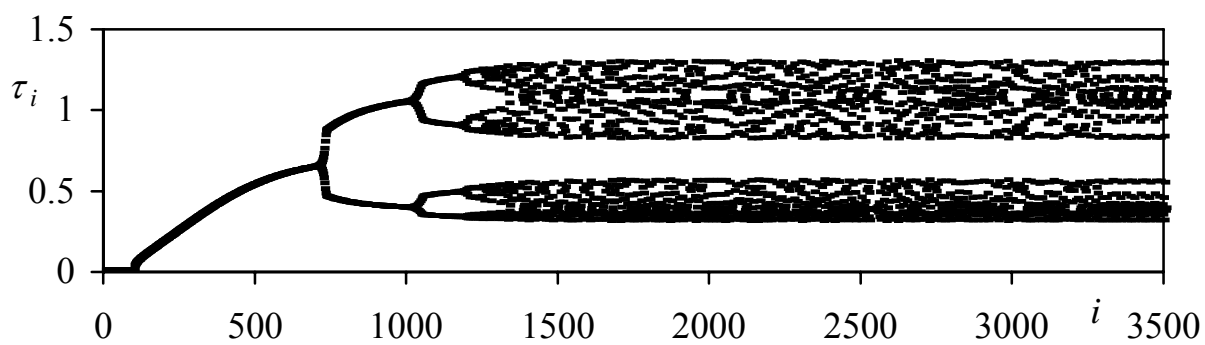


Рис.5.9h - $\varepsilon=0.5348$

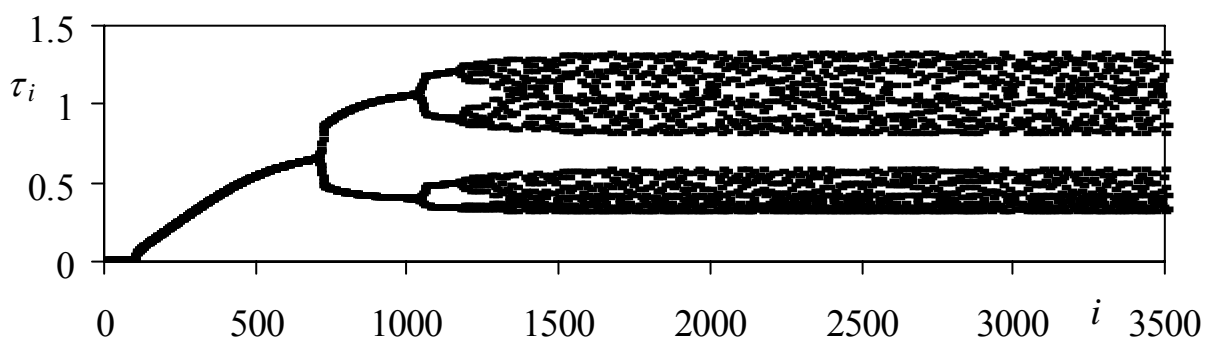


Рис.5.9i - $\varepsilon=0.53495$

Рис.5.9. Изменение периода между воспламенением последовательных очагов в процессе распространения реакции для разных значений ε .

отдельных точек и определены только при целых значениях номера очага i . Здесь также нулевым ($i=0$), считается очаг $k = N_{in} + 1$.

При $\varepsilon < \varepsilon_{cr}$ зависимость $\tau_i(i)$ имеет монотонный характер (рис.5.9а) и значение τ_i быстро выходит на стационарный уровень, соответствующий решению уравнения (5.75).

При увеличении ε до значений, незначительно превышающих ε_{cr} , стационарное решение теряет устойчивость. В результате возникают колебания интервала τ_i от одного очага к другому. При этом интервал τ_i принимает одно из двух дискретных значений, которые соответствуют двум ветвям зависимости $\tau_i(i)$ (рис.5.9b,c). При распространении реакции значение τ_i поочередно пере скакивает с верхней ветви зависимости $\tau_i(i)$ на нижнюю и наоборот; перескок происходит на каждом шаге, т.е. при переходе от одного очага к другому. Начиная с некоторого очага, номер которого зависит от ε , процесс становится установившимся, хотя и нестационарным, и может длиться неограниченно долго. С ростом ε ветви зависимости $\tau_i(i)$ все больше расходятся, т.е. интервалы между воспламенением двух соседних очагов все больше отличаются друг от друга.

При дальнейшем увеличении параметра ε до значений $\varepsilon \approx 0.53$ этот процесс также теряет устойчивость и превращается в более сложный нестационарный процесс, при котором каждая из двух ветвей зависимости $\tau_i(i)$ теряет устойчивость и раздваивается. Рассматривая процесс при $\varepsilon \approx 0.53$ в большем масштабе, было обнаружено, что после $i \sim 1760$, верхняя ветвь зависимости $\tau_i(i)$ начинает «медленно раскачиваться»: верхнее значение интервалов τ_i периодически меняется вокруг некоторого среднего значения. Это характеризует возникновение неустойчивости процесса с двумя ветвями. С увеличением параметра ε эта неустойчивость проявляется все больше и при $\varepsilon = 0.533$ зависимость $\tau_i(i)$ уже имеет ярко выраженные четыре ветви (рис.5.9d), т.е. четыре уровня периодов между воспламенением соседних очагов. Начиная с $i \sim 1500$, процесс

является также периодическим и установившимся, но с четырьмя уровнями интервалов τ_i . Интервалы меняются на каждом очаге. Смена интервалов происходит по схеме ...-1-4-2-3-1-4-2-3-..., где цифры соответствуют номеру ветви на рис.5.9d.

С увеличением значения параметра ε расстояние между ветвями увеличивается, а точки ветвления смещаются к началу отсчета.

При $\varepsilon \approx 0.534$ происходит очередная потеря устойчивости (рис.5.9e): начиная с $i \sim 1500$ снова происходит удвоение ветвей, в результате которого интервалы τ_i периодически принимают одно из восьми дискретных значений. При этом процесс распространения реакции, хотя и является нестационарным, но также остается установившимся и может продолжаться неограниченно долго. Смена интервалов происходит на каждом шаге процесса по схеме: ...-1-8-4-5-2-7-3-6-1-... (нумерация ветвей – сверху вниз).

Отметим, что при любой потере устойчивости первой начинает делиться верхняя ветвь и этот процесс происходит с наибольшей скоростью: расстояние между верхней парой ветвей всегда больше расстояния между другими парами ветвей.

Таким образом, можно сделать вывод, что потеря устойчивости любого режима распространения реакции в рассматриваемой системе всегда происходит в виде бифуркации удвоения периода [79,95,125].

Дальнейшее увеличение параметра ε ведет к последовательной потере устойчивости в соответствии с описанной выше схемой, при этом, количество ветвей растет экспоненциально, а характер перехода между ними становится более запутанным (рис.5.9f-i). В результате процесс распространения реакции приобретает стохастический характер.

Уже при $\varepsilon=0.5343$ (рис.5.9f) ветвей зависимости $\tau_i(i)$ становится настолько много, что происходит размывание уровней и их объединение: начиная с

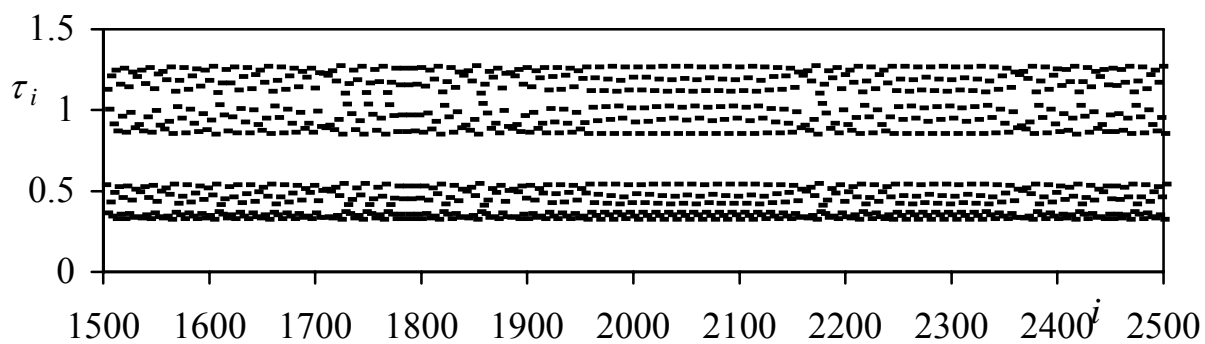
~ 1500 , существуют четыре размытых уровня, ширина которых остается постоянной в течение всего последующего процесса.

При $\varepsilon = 0.5345$ (рис.5.9g) между $i \sim 1300$ и $i \sim 2600$ существует область неустановившегося (хаотического) развития процесса. Эту область можно назвать областью «предтурбулентности». За этой областью происходит установление процесса: он становится периодическим. Процесс в целом стационарный и может длиться бесконечно. В большем масштабе области «предтурбулентности» и установившегося процесса показаны на рис.5.10a и b, соответственно. Они позволяют рассмотреть в деталях развитие процесса на каждом участке. Фактически, здесь можно говорить, о существовании двух размытых уровней, ширина которых, начиная с некоторого момента, не изменяется.

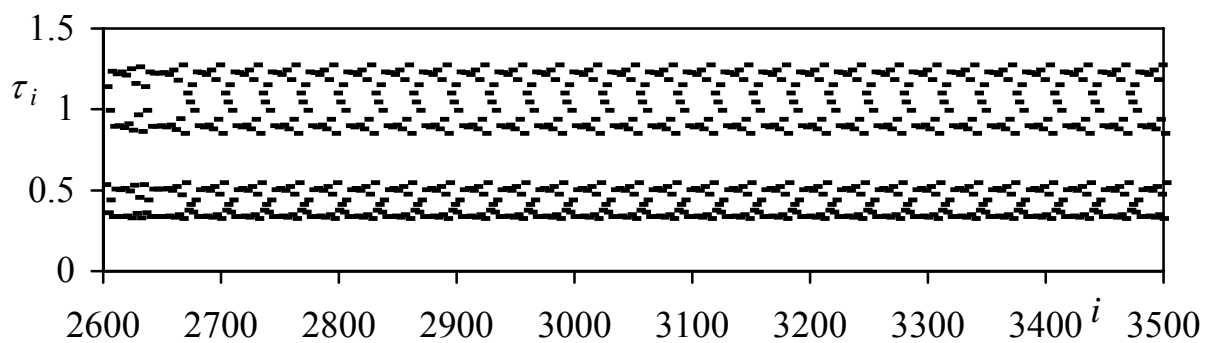
При $\varepsilon = 0.5348$ (рис.5.9h) в пределах каждого из двух размытых уровней наблюдается хаотическое изменение длительности периодов $\tau_i(i)$. Можно говорить о стохастическом характере процесса или о «турбулентности» в пределах каждого уровня, при этом переход от одного размытого уровня к другому может рассматриваться по аналогии с теорией турбулентности [72,92,93] как «перемежаемость». Переходы между уровнями происходят следующим образом: если система находится на верхнем размытом уровне, то на следующем шаге она переходит в одну из случайных точек нижнего размытого уровня, после этого - в одну из случайных точек верхнего размытого уровня и т.д. Т.о. в пределах одного из размытых уровней значение периода $\tau_i(i)$ меняется случайным образом.

Чем больше значение параметра ε тем более хаотическим становится процесс (рис.5.9i).

Как следует из рис.5.11, количество ветвей n зависимости $\tau_i(i)$ неограниченно и экспоненциально возрастает с приближением к границе $\varepsilon_m \approx 0.535$ и приближенно может быть описано зависимостью:



a



b

Рис.5.10. Изменение периода между воспламенением последовательных очагов в процессе распространения реакции $\varepsilon=0.5345$ (см. рис.5.9g, другой масштаб);
 а - область неустановившегося процесса; b – область установившегося процесса.

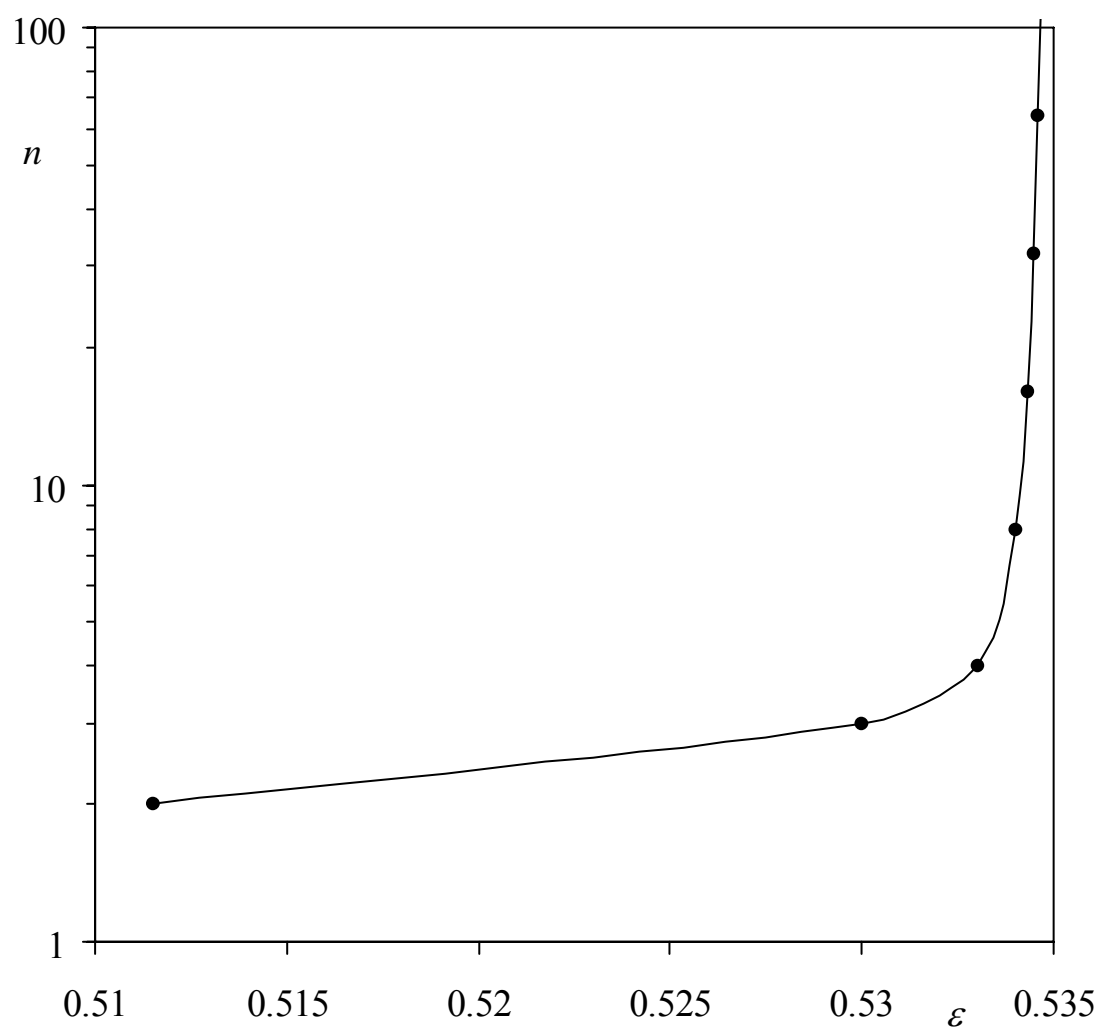


Рис.5.11. Зависимость количества ветвей n периода индукции τ_i от безразмерной температуры воспламенения очагов ε .

$$\ln n = A \left(\frac{1}{\varepsilon_m - \varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} \right) \quad (5.85)$$

где $A \approx 0.00205$.

Таким образом, мы видим, что рассматриваемая модельная система, несмотря на сделанные упрощения, обладает очень сложным поведением. Ее свойства аналогичны свойствам многих динамических систем, которые в последнее время интенсивно исследуются в разных областях науки и техники [79,95]. В частности, графики, аналогичные рис.5.9, получаются при исследовании одномерных необратимых отображений (например, отображения Бернулли), двумерных обратимых отображений (например, квадратичного отображения) и многих других.

Сравнение рис.5.7е с результатами классической работы [130] показывает удивительное сходство процессов распространения реакции по одномерной системе точечных очагов и волны горения в однородной конденсированной системе. По-видимому, этим можно объяснить и тот факт, что применение к заведомо гетерогенным системам моделей горения, созданных для однородных конденсированных систем, дает во многих случаях качественно достоверные результаты.

После появления работы [130] высказывались мнения, что потеря устойчивости исследованного в ней процесса происходит в виде бифуркации удвоения периода. Тем не менее, это не было никем строго доказано. Полученные в настоящей работе результаты можно рассматривать как косвенное доказательство этих утверждений, учитывая одинаковый характер рассматриваемых процессов.

5.6. Сравнение с экспериментами

Анализ зависимости $\omega(\varepsilon)$ для стационарного процесса (рис.5.3) показывает, что в области $0.1 < \varepsilon < \varepsilon_{cr}$ она может быть аппроксимирована функцией

$$\omega = 13.2 \exp \left(- \frac{4.15(T_{ign} - T_{in})}{T_{ad} - T_{in}} \right) \quad (5.86)$$

с коэффициентом корреляции 0.98.

Отметим, что рассмотренная здесь модель является предельным случаем модели [113], когда время сгорания очага существенно меньше характерного времени тепловой релаксации связующего. В работе [113] для малого, но конечного времени сгорания очага и аррениусовской микрокинетики с пороговой температурой в очаге в результате численных расчетов получена зависимость, аналогичная приведенной выше, но вместо коэффициента $\frac{d \ln \omega}{d \varepsilon} = -4.15$ получено близкое значение $\frac{d \ln \omega}{d \varepsilon} = -3.57 \pm 0.03$.

Учитывая, что обычно $T_{ad} \gg T_{in}$, зависимость (5.86) можно рассматривать как аррениусовскую, т.е. $\omega \sim e^{-E_{ef}/RT_{ad}}$, с эффективной энергией активации макропроцесса $E_{ef} \approx 4.15R(T_{ign} - T_{in})$, где R – универсальная газовая постоянная. Такую же зависимость можно получить в квазигомогенной модели горения с аррениусовской микрокинетикой, и некоторой энергией активации брутто реакции E [87]. Если сравнивать системы с одинаковой начальной температурой T_{in} , но разной степенью разбавления, и, следовательно, с разными T_{ad} , т.е. по чувствительности скорости горения ГКС к температуре горения T_{ad} , то $E \approx 8.3R(T_{ign} - T_{in})$ [87]; если же сравнивать системы с одинаковой степенью разбавления и, следовательно, одинаковой разностью температур $(T_{ad} - T_{in})$, но разными начальными температурами T_{in} , т.е. по чувствительности скорости горения ГКС к начальной температуре [87, 113], то

$$E = 8.3R \frac{T_{ad}^2}{(T_{ad} - T_{in})} \quad (5.87)$$

Отметим, что полученная аррениусовская зависимость между макроскопической скоростью горения рассматриваемой системы и ее адиабатической тем-

пературой не связана с аррениусовской микрокинетикой в очаге, т.к. в модели принято, что очаги сгорают мгновенно при достижении температуры воспламенения. Полученный результат показывает, что аррениусовская макрокинетика, которая обычно определяется в экспериментах, не всегда может быть связана с аррениусовской микрокинетикой. В данном случае она связана с наличием пороговой температуры T_{ign} и имеет чисто тепловую природу.

Экспериментальные данные, относящиеся непосредственно к рассматриваемым системам, в настоящее время отсутствуют, однако можно провести косвенное сопоставление полученных результатов с экспериментами, рассматривая данные для разбавленных термитных систем или СВС-систем. Такие системы состоят из порошкообразных компонентов, способных к экзотермическому превращению, которые смешиваются с инертным «разбавителем». Например, в работе [29] рассматриваются безгазовые системы $Ti+2B$, разбавленные Cu или Fe . Разбавленные термитные системы, рассмотрены в работе [48] и представлены в табл.4.

В таких системах «очагами» являются пары контактирующих частиц, способные к химическому реагированию.

Несмотря на то, что очаги в системах [48] нельзя, строго говоря, рассматривать как изолированные и точечные, проведем анализ результатов, полученных в работе [48] с позиций разработанной теории.

В табл.4 приведены температуры горения и скорости горения термитных систем при разных концентрациях разбавителя. Пренебрегая тепловыми потерями, температуры горения T_f будем отождествлять с адиабатическими температурами системы T_{ad} . В зависимости от концентрации разбавителя в системах наблюдался либо стационарный режим горения, либо автоколебательный, либо очаговый. В табл.4 разный фон строк соответствует разным режимам горения ГКС: белый – стационарному, светло-серый – автоколебательному; темно-серый – очаговому.

Таблица 4

Параметры горения термитных систем [48]

$\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}+n\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$			$T_{\text{ign}}=1012\text{K}$	
$n, \%$	T_{r}, K	$u, \text{мм/с}$	ε	ω
22	2070	2.5	0.404997	5.418826
24	1980	1.9	0.426604	4.154121
26	1890	1.4	0.450645	3.088262
28	1810	1.1	0.47441	2.448754
30	1700	0.7	0.5115	1.573
$2\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{Ti}+n\cdot\text{TiO}_2$			$T_{\text{ign}}=890\text{K}$	
$n, \%$	T_{r}, K	$u, \text{мм/с}$	ε	ω
20	1720	1	0.41836	3.725132
22	1690	0.9	0.427344	3.381032
24	1670	0.8	0.433551	3.031497
26	1630	0.7	0.446522	2.676245
28	1590	0.6	0.460293	2.31497
30	1540	0.5	0.478749	1.947343
32	1460	0.4	0.5115	1.573
$2\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{Zr}+n\cdot\text{ZrO}_2$			$T_{\text{ign}}=973\text{K}$	
$n, \%$	T_{r}, K	$u, \text{мм/с}$	ε	ω
35	2293	14.2	0.340148	11.17593
40	2173	11	0.361859	8.891508
50	1893	4.6	0.425184	3.951248
55	1713	2.4	0.479081	2.135208
60	1623	1.7	0.5115	1.573
70	1493	0.9	0.566913	0.916576
$2\text{Cr}_2\text{O}_3+3\text{Zr}+n\cdot\text{ZrO}_2$			$T_{\text{ign}}=1048\text{K}$	
$n, \%$	T_{r}, K	$u, \text{мм/с}$	ε	ω
0	2370	13	0.363739	9.078374
10	2160	7.6	0.404652	5.497064
20	1930	3.8	0.461506	2.858589
30	1770	2	0.5115	1.573
40	1660	1.3	0.552659	1.07636
50	1530	0.7	0.61074	0.615894
$\text{Cr}_2\text{O}_3+2\text{Al}+n\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$			$T_{\text{ign}}=1145\text{K}$	
$n, \%$	T_{r}, K	$u, \text{мм/с}$	ε	ω
0	2200	8.5	0.444444	3.114848
10	2060	5.7	0.479658	2.163442
20	1980	4.4	0.502404	1.736896
25	1950	3.9	0.5115	1.573
30	1910	3.4	0.524153	1.403236
35	1820	2.4	0.555046	1.015293

Кроме этого в работе [48] приведены энергии активации рассмотренных термитных систем, определенные по чувствительности скорости горения к начальной температуре. На рис.5.12 эти энергии активации сравниваются с соответствующей расчетной зависимостью (5.87). Для экспериментальных данных указаны диапазоны разбросов энергии активации, приведенные в [48], а также диапазоны температур горения, для которых определены эти энергии активации. Аналогичные результаты для СВС-систем приведены в работе [113].

Рассмотрим корреляцию между скоростью горения и температурой горения систем, представленных в табл.4. Обработка зависимостей табл.4 проводилась в координатах $\varepsilon - \omega$. При этом считалось, что начало автоколебательного режима соответствует критическим значениям параметров $\varepsilon_{cr} \approx 0.5115$; $\omega_{cr} \approx 1.573$. Исходя из этого определялась температура T_{ign} , которая считалась константой, не зависящей от степени разбавления системы (см. табл.4).

Учитывая, что $\omega = ul_0/\kappa$, безразмерная скорость горения термитных системы (табл.4) вычислялась по формуле $\omega = \omega_{cr} ul_0/(ul_0)_{cr}$, где u - скорость горения ГКС, индекс «cr» относится к параметрам, соответствующим началу автоколебательного режима. Считая, что все очаги имеют одинаковый объем, и он не зависит от концентрации разбавителя, можно записать
$$\left(\frac{l_0}{l_{0cr}}\right)^3 = \frac{1/\mu - (1 - \rho_b/\rho_p)}{1/\mu_{cr} - (1 - \rho_b/\rho_p)},$$
 где μ - массовая доля очагов в ГКС (в данном случае – взаимодействующих частиц), ρ_p, ρ_b - средняя плотность очага и связующего (разбавителя), соответственно. В расчетах для простоты принималось $\rho_p = \rho_b$.

Результаты обработки данных [48] представлены на рис. 5.13. Видно, что в переменных $\varepsilon - \omega$ все точки ложатся на одну прямую (в полулогарифмических координатах). Отметим, что рассмотренные системы существенно отличаются друг от друга не только своими свойствами, но и в пределах одной системы они отличаются содержанием разбавителя. Так температуры рассмотренных систем

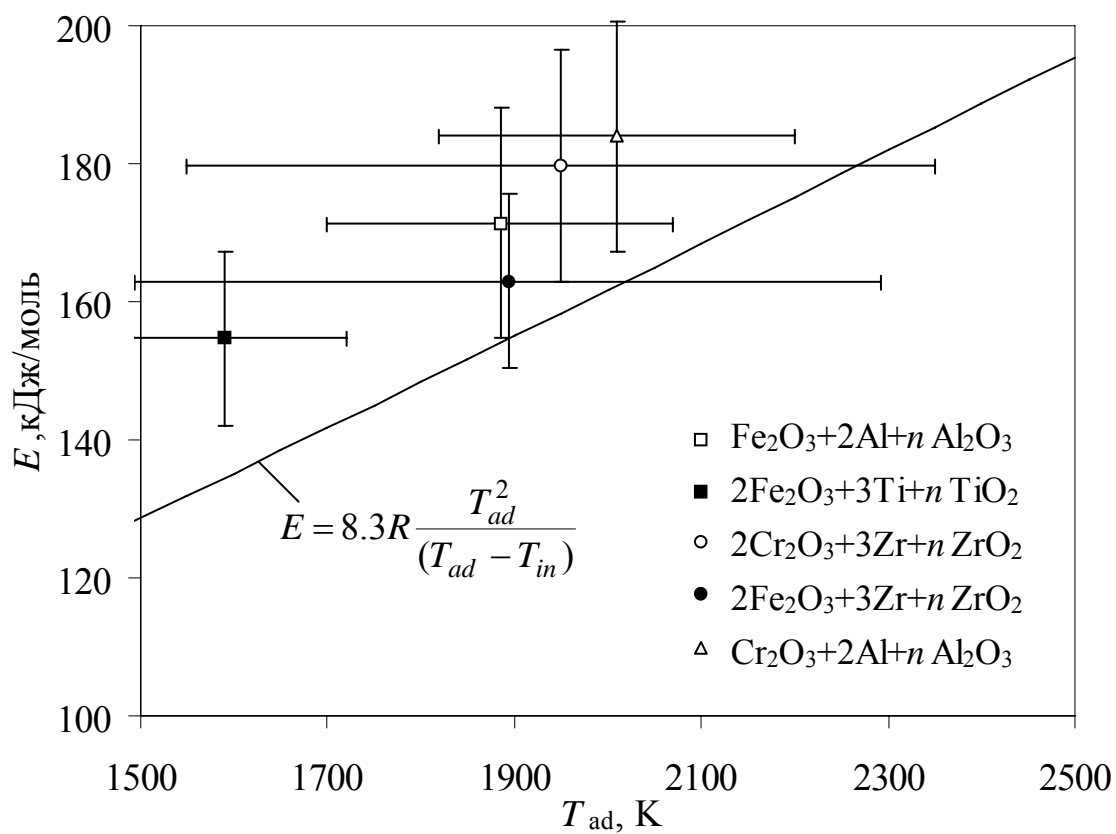


Рис.5.12. Энергии активации, полученные по чувствительности скорости горения к начальной температуре: значки - эксперимент [48];
линия – расчет.

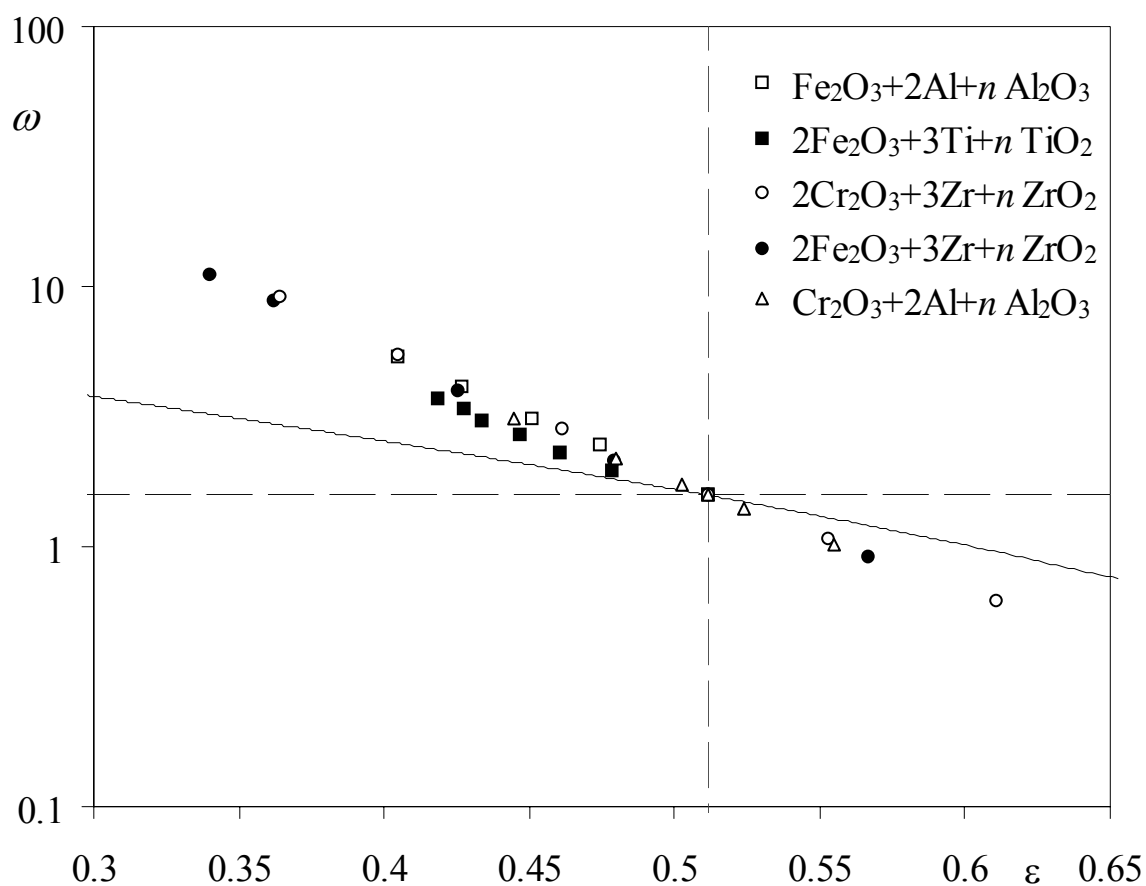


Рис.5.13. Корреляция безразмерной скорости горения ГКС и безразмерной температуры воспламенения очага ε : значки – экспериментальные данные [48]; линия – теоретическая зависимость (5.75) (см. рис. 5.3).

отличаются почти в 2 раза, скорости горения – более чем в 30 раз, но в безразмерных переменных все они описываются единой зависимостью, что соответствует предсказаниям разработанной теории. На рис. 5.13 линией показана зависимость (5.75), см. рис.5.3. Углы наклона теоретической и экспериментальной зависимостей в полулогарифмических координатах отличаются.

Тем не менее, как и предсказывает теория, экспериментальная зависимость $\omega(\varepsilon)$ близка к линейной, едина для всех рассмотренных ГКС, а область отсутствия горения начинается при значениях ε , близких к теоретическим.

Качественное соответствие расчетных и экспериментальных зависимостей приведенных на рис.5.12, 5.13 говорит в пользу предложенной очаговой модели горения безгазовых ГКС.

5.7. Распространение реакции в трехмерной системе

Рассмотрим очаговое распространение реакции в пространственной системе, состоящей из одинаковых очагов, периодически распределенных в инертном теплопроводящем связующем (рис.5.1).

Будем считать, что очаги находятся в узлах трехмерной прямоугольной решетки, имеющей периоды по осям x, y, z , соответственно $l_0, \beta l_0, \gamma l_0$, где β, γ – некоторые числа.

Рассмотрим стационарное распространение плоского фронта воспламенения очагов в направлении оси x , т.е. будем считать, что все очаги, лежащие в плоскости $x=\text{const}$, воспламеняются одновременно.

В рассматриваемом случае соотношение (5.61) приобретает вид

$$T(t, x) = T_{in} + \sum_{i=-\infty}^{-1} \sum_{j=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \Delta T(t - t_i, x - x_i, y_j, z_k) \quad (5.88)$$

где

$$\Delta T(t, x, y, z) = (Q_0/c\rho) \frac{1}{(4\pi\kappa t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{4\kappa t}\right)$$

$$x_i = il_0; y_j = j\beta l_0; z_k = k\gamma l_0$$

Здесь считается, что к моменту t уже воспламенились все очаги, лежащие в плоскостях с номерами $i \leq -1$.

Для стационарного процесса

$$t_i = it_1$$

где t_1 - интервал времени между воспламенением соседних очагов.

Условие воспламенения очага $i = 0$ имеет вид

$$T_{ign} = T_{in} + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} (Q_0/c\rho) \frac{1}{(4\pi\kappa t_1 i)^{3/2}} \exp\left(-\frac{l_0^2 i^2 + \beta^2 l_0^2 j^2 + \gamma^2 l_0^2 k^2}{4\kappa t_1 i}\right) \quad (5.89)$$

При заданных значениях параметров β, γ условие (5.89) является уравнением относительно периода t_1 .

Для рассматриваемой системы адиабатическая температура определяется соотношением

$$T_{ad} - T_{in} = \frac{Q_0}{c\rho\beta\gamma l_0^3}$$

В безразмерных переменных (5.69), (5.74) уравнение (5.89) принимает вид

$$\varepsilon = \beta\gamma\omega^{3/2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(4\pi i)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\omega}{4i}(i^2 + \beta^2 j^2 + \gamma^2 k^2)\right) \quad (5.90)$$

Введем функцию

$$\varphi(u) = \frac{u}{\sqrt{4\pi}} \sum_{j=-\infty}^{\infty} \exp(-u^2 j^2 / 4) \quad (5.91)$$

График функции (5.91) показан на рис.5.14. Функция $\varphi(u)$ является «пороговой»: для $u < 2.8$ $\varphi(u) \approx 1$; для $u > 3$ $\varphi(u) \approx u/\sqrt{4\pi}$. Такая зависимость встречается, например, в синергетике и характерна для многих процессов, например

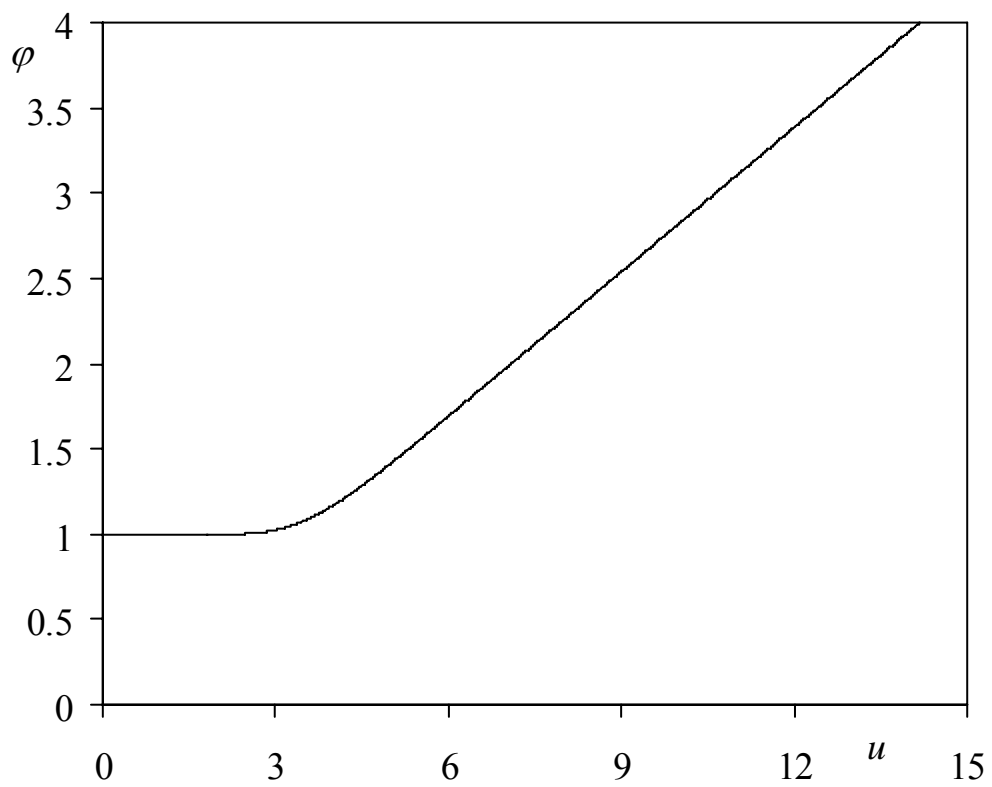


Рис.5.14. Зависимость $\varphi(u)$.

для фазовых переходов второго рода, эрозионного горения порохов и т.д. (см. также рис.5.8).

С учетом (5.91) уравнение (5.90) можно записать в виде

$$2\sqrt{\pi}\varepsilon = \sqrt{\omega} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{k}} \varphi(\beta\sqrt{\omega/k}) \varphi(\gamma\sqrt{\omega/k}) \exp(-\omega k/4) \quad (5.92)$$

Уравнение (5.92) описывает зависимость безразмерной скорости стационарного распространения плоской волны горения ω по пространственной системе очагов от безразмерной температуры воспламенения очагов ε . Для разных значений параметров пространственной решетки β, γ эти зависимости показаны на рис.5.15.

Очевидно, если $\varphi(\beta\sqrt{\omega/k}) = \varphi(\gamma\sqrt{\omega/k}) = 1$ для всех k , уравнение (5.92) переходит в уравнение (5.75) для одномерной системы очагов. Из анализа функции $\varphi(u)$ (см. рис.5.14) следует, что при

$$\beta\sqrt{\omega} < 2.8 \text{ и } \gamma\sqrt{\omega} < 2.8 \quad (5.93)$$

уравнение (5.92) превращается в уравнение (5.75) и, следовательно, при условии (5.93) скорость стационарного распространения плоской волны горения по пространственной системе очагов совпадает со скоростью стационарного распространения волны горения по одномерной системе очагов. Таким образом, при выполнении условий (5.93) трехмерные эффекты не оказывают влияния на распространение плоской волны горения. Это видно из рис.5.15. Для тех значений скорости ω , которые удовлетворяют условиям (5.93), решения уравнений (5.92) и (5.75) совпадают. Значительные расхождения наблюдаются при $\beta\sqrt{\omega} > 3$ или $\gamma\sqrt{\omega} > 3$. В этом случае безразмерная скорость ω для пространственной системы в области устойчивости выше, чем для одномерной и одна и та же скорость ω в пространственной системе достигается при большей температуре воспламенения очагов, чем в одномерной системе. Это связано с тем, что в пространственной системе с $\beta > 1; \gamma > 1$ фиксированная адиабатическая

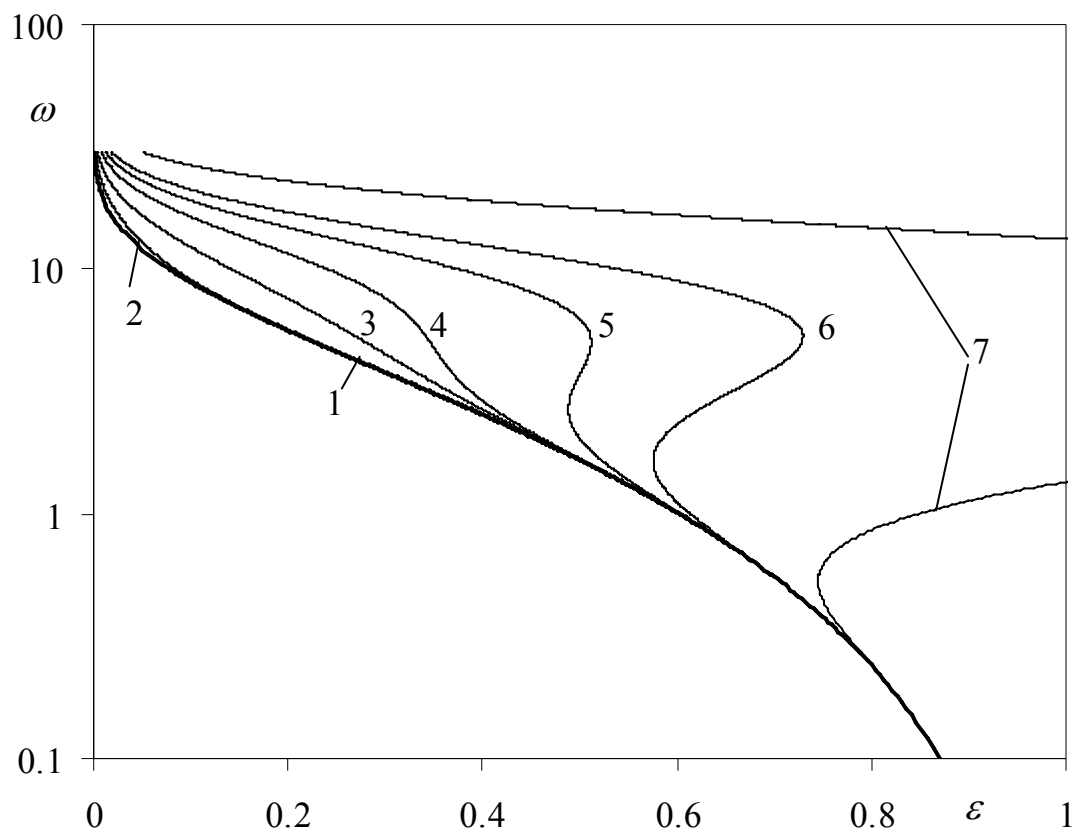


Рис.5.15. Зависимость безразмерной скорости ω от безразмерной температуры ε для пространственной периодической системы очагов.

1 – одномерная система (см. рис.5.3); 2 - $\beta=1$; $\gamma=1$; 3 - $\beta=2$; $\gamma=1$;
 4 - $\beta=2$; $\gamma=2$; 5 - $\beta=2.5$; $\gamma=2.5$; 6 - $\beta=3$; $\gamma=3$; 7 - $\beta=5$; $\gamma=5$;

температура соответствует большей энергии очагов Q_0 , чем в одномерной при том же значении l_0 и, следовательно, на одном и том же расстоянии l_0 пространственный очаг по сравнению с одномерным будет создавать большую избыточную температуру ΔT .

Отметим, что на рис.5.15 существует область, в которой зависимость $\omega(\varepsilon)$ неоднозначна, однако в этой области (по крайней мере, для одномерного фронта, как показано выше) горение системы невозможно и она не представляет интереса.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрена очаговая модель распространения химической реакции в ГКС, содержащей химически активные частицы, распределенные в инертном теплопроводящем связующем или соединенные химически инертными теплопроводящими связями.
2. Проведен анализ предельных схем распространения реакции в такой ГКС. Показано, что задача во многих случаях может быть сведена к более простой схеме, когда ГКС заменяется системой точечных источников (очагов), распределенных в химически инертном теплопроводящем связующем. Воспламенение и мгновенное сгорание очага происходит в момент достижения «температуры воспламенения» в точке нахождения очага. В этой схеме определяющую роль в процессе распространения химической реакции в ГКС играет теплопроводность в инертном связующем и процесс может быть назван «тепловой перколяцией».
3. Проведено подробное исследование стационарного распространения реакции в одномерной и трехмерной системах с равномерно распределенными одинаковыми точечными источниками; определены закономерности распространения реакции в таких системах, для одномерной системы исследована устойчивость стационарного режима распространения реакции.
4. Показано, что «аррениусовская» зависимость между скоростью горения и адиабатической температурой может возникать даже в тех случаях, когда в системе отсутствует аррениусовская микрокинетика.
5. Показано, что при определенных значениях безразмерной температуры воспламенения источников стационарный режим распространения реакции теряет устойчивость и сменяется нестационарным (пульсирующим) режимом, который при определенных условиях также теряет устойчивость и сменяется более сложным нестационарным процессом. С увеличением безразмерной температуры воспламенения очагов происходит последовательная потеря устойчиво-

сти режимов распространения реакции и замена их более сложными нестационарными режимами.

6. Показано, что усложнение режимов очагового распространения реакции в ГКС при многократной потере устойчивости приводит к возникновению стохастических режимов, аналогичных турбулентности и, в конечном счете, к прекращению горения. Существует максимальное значение безразмерной температуры воспламенения очагов (~ 0.535), выше которой самоподдерживающееся распространение реакции в рассматриваемой системе невозможно.

7. Показано, что потеря устойчивости всех режимов происходит в виде бифуркации удвоения периода, при этом рассматриваемая система обладает всеми свойствами классических нелинейных динамических систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Создано новое научное направление: статистическое моделирование структуры и процессов горения гетерогенных конденсированных смесей, в основе которого лежат методы статистической физики и теории случайных процессов, рассматривающее с единых статистических позиций процессы, происходящие при горении ГКС, и влияние структуры ГКС на особенности протекания различных стадий горения ГКС.
2. Разработан новый эффективный метод моделирования структуры высоконаполненных композитов, в том числе, гетерогенных конденсированных смесей, содержащих дисперсные компоненты, не имеющий ограничений по объемной концентрации и спектру размеров дисперсных компонентов. Исследована внутренняя структура ГКС, показано, что контактирующие частицы в ГКС образуют кластеры, размеры которых экспоненциально растут с ростом объемной концентрации частиц и при достижении объемной концентрации 0.15-0.17 в смеси возникает перколяционный кластер, пронизывающий всю систему. Установлено, что кластеры контактирующих частиц в ГКС имеют фракталоподобную структуру с фрактальной размерностью 1.8-2.0 в зависимости от соотношения размеров частиц разных фракций.
3. Впервые разработана иерархическая модель стационарного горения ГКС, учитывающая статистическую структуру исходной ГКС, статистическую структуру ее поверхности горения и взаимодействие газового пламени различных элементов поверхности горения ГКС. Показано, что температура поверхности горения частиц ПХА, находящихся на поверхности горения ГКС, может отличаться на 50°C, а изменения мгновенной скорости горения частицы ПХА в процессе горения могут достигать 70%.
4. Впервые разработана динамическая теория агломерации алюминия при горении металлизированных ГКС, описывающая процесс в динамике от

прогрева исходных частиц алюминия в к-фазе ГКС до отрыва агломератов от поверхности горения. Получено новое интегральное уравнение, описывающее агломерацию алюминия, найдены его точные решения.

5. Впервые разработан метод прямого численного моделирования агломерации алюминия при горении ГКС, основанный на методе Монте-Карло, позволяющий описывать эволюцию отдельных частиц алюминия и их агломератов во времени и рассчитывать функцию распределения агломератов по размерам. Показано, что для любой ГКС имеется некоторый спектр размеров частиц дисперсных компонентов, для которого среднемассовые размеры агломератов будут минимальными, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными.
6. Разработана феноменологическая теория нестационарного горения безметалльных ГКС с крупнодисперсным окислителем, для которых нестационарное горение связано, в первую очередь, с перестройкой структуры поверхности горения и, соответственно, газового пламени. Показано, что в рамках этой теории для крупнодисперсных частиц окислителя переходной процесс горения ГКС при ступенчатом изменении давления является автомодельным, при этом длительность переходного процесса, отнесенная к характерному времени сгорания частиц окислителя лежит в диапазоне 1-1.5.
7. Разработана модель очагового распространения реакции в ГКС. Показано, что «аррениусовская» зависимость между макроскопической скоростью горения ГКС и адиабатической температурой системы может возникать даже в том случае, если в микрокинетике процесса аррениусовская зависимость отсутствует. Показано, что при очаговом распространении реакции в ГКС имеется стационарный режим и множество нестационарных режимов горения, причем переход между этими режимами всегда происходит в виде бифуркации удвоения периода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамовиц М., Стиган И. Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами / под ред. М. Абрамовица и И. Стигана, пер. с англ. – М.: Наука, 1979, 830С.
2. Аbruков С.А., Марченко Г.Н., Максимов Н.Н., Бабанакoв Б.А. К вопросу о роли диспергирования при горении конденсированных систем смесевогo типа // ФГВ, 1976, Т.12, № 1, С.75-81.
3. Амбарцумян Р.В., Мекке Й., Штойян В. Введение в стохастическую геометрию / М.: Наука. 1989. 400с.
4. Ассовский И.Г., Рашковский С.А. Устойчивость горения в РДТТ. Влияние Махе-эффекта // Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем. Вторая международная школа-семинар. СПб: БГТУ, 1997, С.180-193.
5. Ассовский И.Г., Рашковский С.А. О влиянии Махе-эффекта на устойчивость горения в ракетном двигателе на твердом топливе // ФГВ, 1998, Т.34, № 5, С.52-58.
6. Ассовский И.Г., Рашковский С.А. О динамике изменения агломерата металл-оксид при горении металлической частицы // Сборник докладов. Научная конференция ИХФ им. Н.Н.Семенова, 1998, С.32-33.
7. Ассовский И.Г., Рашковский С.А. О структуре бинарной капли металл-оксид при горении металлической частицы // Химическая физика процессов горения и взрыва. Ч.1. XII Симпозиум по горению и взрыву. Черногoловка. Институт проблем химической физики РАН, 2000, С.20-22.
8. Ассовский И.Г., Рашковский С.А. Низкочастотная неустойчивость РДТТ. Влияние Махе-эффекта и геометрии заряда // ФГВ, 2001, Т.37, № 3, С.83-93.

9. Бабук В.А., Белов В.П., Шелухин Г.Г. Особенности горения частиц алюминия в составе смесевых конденсированных систем при низких и высоких давлениях // ФГВ, 1981, Т.17, № 3, С.26-31.
10. Бабук В.А., Белов В.П., Шелухин Г.Г. О полноте сгорания металлического горючего в составе смесевых конденсированных систем // ФГВ, 1978, Т.14, № 3, С.39-44.
11. В.А.Бабук, В.П.Белов, В.В.Ходосов и др. Исследование агломерации частиц алюминия при горении в составе смесевых конденсированных систем // ФГВ. 1985. Т.21, № 3. С.20 - 25.
12. В.А.Бабук, В.П.Белов, В.В.Ходосов и др. Исследование структуры агломератов при горении алюминизированных смесевых конденсированных систем // ФГВ. 1988. Т.24, № 5. С.52-57.
13. Бабук В.А., Васильев В.А., Свиридов В.В. Моделирование структуры смесового твердого ракетного топлива // ФГВ. 1999. Т.35, № 2, С.35-40.
14. Бабук В.А., Долотказин И.Н., Свиридов В.В. Моделирование дисперсности агломератов при горении алюминизированных твердых топлив // ФГВ, 2003, Т.39, №2, С.86-96.
15. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика - М.: Мир. Т.1. 1978. 405С.
16. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика - М.: Мир. Т.2. 1978. 399С.
17. Баранов А.А., Булдаков В.Ф., Шелухин Г.Г. Влияние электрического поля на скорость горения гетерогенных конденсированных систем // ФГВ, т.12, № 5, 1976, С.75-81.
18. Баранов А.А., Шелухин Г.Г. О резонансном эффекте при горении конденсированных систем // ФГВ, т.12, №6, 1976, С.52-61.

- 19.Бахман Н.Н., Беляев А.Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967.
- 20.Бахман Н.Н. Горение слоевых систем на основе перхлората аммония // В кн.: Ракетные топлива. М.: Мир, 1975, С.57-73.
- 21.Бахман Н.Н., Лобанов И.Н. Элементарные модели температурной зависимости скорости горения многокомпонентных конденсированных систем // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. IX Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Черноголовка, 1989, С.15-17.
- 22.Беляев А.Ф. О релаксационном механизме распространения горения в гетерогенных экзотермических системах (критические замечания на статьи З.И.Фура). // Журнал физической химии. 1961. Т.34, № 6. С. 1374-1378.
- 23.Биндер К. Методы Монте-Карло в статистической физике / ред. К.Биндер, пер. С англ. - М.: Мир. - 1982. - 400 с.
- 24.Броунштейн Б.И., Фишбейн Г.А. Гидродинамика, массо- и теплообмен в дисперсных системах. – Л.: Химия, 1977, 280С.
- 25.Буркатовский Б.А., Гусаченко Л.К. Устойчивость горения клина // ФГВ, 1983, Т.19, № 2, С.72-76.
- 26.Буркина Р.С., Виллюнов В.Н. О возбуждении химических реакций в горячей точке //ФГВ, 1980, Т.16, №4, С75-79.
- 27.Ваганова Н.И., Розенбанд В.И., Локенбах А.К., Строд В.В., Абелтинь А.О. Воспламенение высокодисперсных порошков алюминия в условиях быстрого нагрева // Горение гетерогенных и газовых систем. IX Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. - Черноголовка. 1989. С.103-106.
- 28.Вадченко С.Г. Безгазовое горение модельной многослойной системы (горение дисков в зазоре)// ФГВ, 2001, Т.37, № 2, с.42-50.

29. Вадченко С.Г., Филимонов И.А. Режимы горения сильно разбавленной системы $Ti+2B$ // ФГВ, 2003, Т.39, № 2, С.48-55.
30. Вальцифер В.А., Степанов А.Е. Расчет координационного числа частиц металла в смесевых конденсированных системах // ФГВ. 1989. Т.25, № 4. С.65 - 67.
31. Вилунов В.Н. Теория зажигания конденсированных веществ /Новосибирск, Наука, 1984, 189с.
32. Гетерогенное горение /Сборник статей. Ред. Г. Вольфхард, И. Глассман, Л. Грин, пер. с англ., М.: Мир, 1967, 520с.
33. Гладун В.Д., Фролов Ю.В., Кашпоров Л.Я. и др. Слияние частиц порошкообразных металлов и их соединений. Препринт. Черноголовка, 1976, 28с.
34. Гладун В.Д., Фролов Ю.В., Кашпоров Л.Я., Острецов Г.А. О модели отрыва конденсированной частицы от поверхности горения // ФГВ, 1976, Т.12, № 2, С.191-197.
35. Гладун В.Д., Фролов Ю.В., Кашпоров Л.Я., Шахиджанов Е.С., Борисов А.А. Агломерация частиц порошкообразного металла при горении смесевых конденсированных систем. Препринт. Черноголовка, 1977, 39с.
36. Глазкова А.П. Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976, 264С.
37. Глотов О.Г., Зарко В.Е., Карасев В.В. Проблемы и перспективы изучения агломерации и эволюции агломератов методом отбора // ФГВ, 2000, Т.36, № 1, С.161-172.
38. Глотов О.Г., Зырянов В.Я. Конденсированные продукты горения алюминизированных топлив. I. Методика исследования эволюции частиц дисперсной фазы // ФГВ, 1995, Т.31, № 1, С.74-80.
39. Гремячкин В.М., Истратов А.Г., Лейпунский О.И. Модель горения металлических капель // ФГВ, 1975, Т.11, № 3, С.27-32.

- 40.Гремячкин В.М. К теории воспламенения металлических частиц // ФГВ, 1983, Т.19, № 3, С.9-14.
- 41.Григорьев В.Г., Зарко В.Е., Куценогий К.П. Экспериментальное исследование агломерации частиц алюминия при горении конденсированных систем // ФГВ. 1981. Т.17, № 3. С.3-10.
- 42.Григорьев В.Г., Куценогий К.Г., Зарко В.Е. Модель агломерации алюминия при горении смесевых композиций // ФГВ. 1981. Т.17, № 4. С.9 - 17.
- 43.Гусаченко Л.К., Зарко В.Е. Зырянов В.Я., Бобрышев В.П. Моделирование процессов горения твердых топлив – Новосибирск: Наука, 1985, 181С.
- 44.Гусаченко Л.К. Об использовании решения Бурке-Шумана для диффузионного пламени при описании горения конденсированных веществ // ФГВ, 1985, Т.21, № 2, С.41-45.
- 45.Гусаченко Л.К. Нестационарное горение безметалльных гетерогенных составов // ФГВ, т.24, №4, 1988, С.47-54.
- 46.Гусаченко Л.К. Феноменологическая модель нестационарного горения ТТ с накоплением компонента на поверхности // ФГВ, 1989, Т.25, № 2, С.38-42.
- 47.Гусаченко Л.К. Действие колебаний давления на собственные локальные пульсации скорости горения твердого топлива // ФГВ, 1990, Т.26, № 4, С.27-32.
- 48.Дворянкин А.В., Струнина А.Г., Мержанов А.Г. Устойчивость горения термитных систем // ФГВ, 1985, Т.21, № 4, С.44-47.
- 49.Денисюк А.П., Шабалин В.С. Горения конденсированных систем, состоящих из компонентов, способных к самостоятельному горению // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение. X Симпозиум по горению и взрыву, Черноголовка, 1992, С.15-17.
- 50.Денисюк А.П., Шабалин В.С., Шепелев Ю.Г. Закономерности горения конденсированных систем, состоящих из октогена и связующего, способного к самостоятельному горению // ФГВ, 1998, Т.34, № 5, С.59-69.

- 51.Ермолаев Б.С., Коротков Ф.И., Фролов Ю.В.. Закономерности горения слоевых конденсированных систем // ФГВ, т.6, №3, 1970, С.277-285.
- 52.Ерохин Б.Т., Липанов А.М. Нестационарные и квазистационарные режимы работы РДТТ. – М.: Машиностроение, 1977.
- 53.Зельдович Я.Б. Об одном эффекте, стабилизирующем искривленный фронт пламени. ЖПМТФ, №1, 1966, С.102-104.
- 54.Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва / М.: Наука, 1980, 478С.
- 55.Зельдович Я.Б., Лейпунский О.И., Либрович В.Б. Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975, 132с.
- 56.Зыков А.А. Основы теории графов /М.: Наука, 1987, 384с.
- 57.Илюхин В.С., Марголин А.Д., Мысов В.Г., Новиков С.С. Роль гетерогенности смесового твердого топлива в механизме пульсационного горения // ФГВ, Т.11, №3, 1975, С.498-500.
- 58.Илюхин В.С., Марголин А.Д., Сверчков Ю.Е. Исследование переходных процессов горения крупнозернистых смесевых топлив // В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1977. С.44-48.
- 59.Илюхин В.С., Марголин А.Д., Валеев И.Н., Лебедев А.А. Влияние размера частиц окислителя на время стационарного горения смесового твердого топлива при сбросе давления // ФГВ, т.23, №3, 1987, С.94-95.
- 60.Калинин В.В., Ковалев Ю.Н., Липанов А.М. Нестационарные процессы и методы проектирования узлов РДТТ. – М.: Машиностроение, 1986, 216С.
- 61.Кашпоров Л.Я., Фролов Ю.В., Острецов Г.А. и др. Исследование агломерации и диспергирования к-фазы при горении модельных составов с большим содержанием порошкообразных металлов // ФГВ. 1975. Т.11, № 1. С.33-43.
- 62.Кендалл М., Моран П. Геометрические вероятности / М.: Наука. 1972. 192 с.

63. Кичин Ю.С., Лукашеня Г.В., Бахман Н.Н., Беляев А.Ф. Влияние давления на скорость горения смесевых составов // ФГВ, 1970, Т.6, № 2, С.152-157.
64. Ковалев О.Б. Физико-математическое моделирование агломерации алюминия при горении смесевых конденсированных систем // ФГВ. 1989. Т.25, № 1. С.39 - 40.
65. Ковалев О.Б., Петров А.П., Фольц А.В. К моделированию процесса агломерации порошкообразного алюминия при горении смесевых конденсированных систем // ФГВ, 1987, Т.23, №2, С.17-21.
66. Ковалев О.Б., Петров А.П., Фомин В.М. Структура волны горения гетерогенных твердых топлив // ФГВ, 1993, Т.29, №3, С.8-16.
67. Ковалев О.Б., Петров А.П., Фольц А.В., Фомин В.М. Зависимость скорости горения от давления для пороха с разным дисперсным составом // ФГВ, 1981, Т.17, № 5.
68. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике (для научных работников и инженеров), М.: Наука, 1974, 832С.
69. Коробейничев О.П., Зенин А.А., Терещенко А.Г., Пучков В.М. Исследование структуры волны горения смесевых систем на основе ПХА, ПММА и катализатора с помощью масс-спектрометрической и термопарной методик // ФГВ, 1977, Т.13, № 3, С.12-19.
70. Королюк В.С., Портенко Н.И., Скороход А.В., Турбин А.Ф. Справочник по теории вероятностей и математической статистике. М.: Наука, 1985, 640С.
71. Крокстон К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение. Пер. с англ. М.: Мир, 1978, 400с.
72. Кузнецов В.Р., Сабельников В.А. Турбулентность и горение /М.: Наука, 1986, 288с.
73. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика, М.: Наука, 1973, 208С.
74. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика, М.: Наука, 1964, 568С.

- 75.Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Физическая кинетика, М.: Наука, 1979, 528С.
- 76.Липанов А.М. Теоретические основы отработки твердых ракетных топлив/ Ижевск, Изд-во ИПМ УрО РАН, 2003, 92с.
- 77.Липанов А.М., Кодолов В.И. Основы количественной теории горения твердых топлив//Труды третьей междунар. конф. "Внутрикам. процессы и горение в установках на твердом топливе и в ствольных системах" (ICOS-99),ч. 1. Ижевск: Изд.-во ИПМ УрО РАН, 2000,С. 13-47.
- 78.Липанов А.М., Кодолов В.И. Основы количественной теории горения твердых топлив // Химическая физика и мезоскопия (Ижевск), т. 1, № 2, 1999, Издательство ИПМ УрО РАН, Ижевск. С. 145-201.
- 79.Лихтенберг А.Дж., Либерман М.А. Регулярная и стохастическая динамика: Пер. с англ. – М.: Мир, 1984, 528С.
- 80.Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // УФН, 1997, Т.167, № 7, С.751-774.
- 81.Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. – М.: Мир, 1968, 592С.
- 82.Максимов Э.И. О скорости горения гетерогенных конденсированных систем с частицами крупного размера // ФГВ, 1976, Т.12, № 4.
- 83.Манелис Г.Б., Струнин В.А. Механизм и элементарная теория горения смесевых твердых топлив. Черноголовка, Препринт, 1975, 21С.
- 84.Марголин А.Д., Крупкин В.Г. Влияние конденсированных добавок на скорость горения пороха в поле перегрузок // ФГВ, 1975, Т.11, № 5, С.702-709.
- 85.Марголин А.Д., Крупкин В.Г. Влияние перегрузок на скорость горения составов, содержащих 80% алюминия // ФГВ, 1978, Т.14, № 3, С.42-49.
86. Мержанов Ф.Г., Мукасян А.С., Рогачев А.С., Сычев А.Е., Хванг С., Варма А. Микроструктура фронта горения в гетерогенных безгазовых средах (на примере горения системы $5\text{Ti}+3\text{Si}$) // ФГВ, 1996, Т.32, № 6, С.68-81.

- 87.Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. Теория волн горения в гомогенных средах. Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1992, 161С.
- 88.Мержанов А.Г. Распространение твердого пламени в модельной гетерогенной системе. //Доклады Академии Наук. 1997. Т.353. С.504-507.
- 89.Мержанов А.Г., Перегудов А.Н., Гонтковская В.Т. Гетерогенная модель твердопламенного горения: численный эксперимент. // Доклады Академии Наук. 1998. Т.360. С.217-219.
- 90.Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. // ИСМАН-Издат., Черноголовка, 2000. 238 С.
- 91.Милехин Ю.М., Заболотный А.Е. Горение алюминия в энергетических конденсированных системах //Нестационарное горение и внутренняя баллистика. Сборник материалов Третьей Международной школы-семинара "Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем". Санкт-Петербург, 2000, С.127-129.
- 92.Монин А.С., Яглом А.М. Статистическая гидромеханика. М.: Наука, т.1, 1965, 639с., т.2, 1967, 720с.
- 93.Монин А.С. Уравнения турбулентного движения // ПММ, 19967, Т.31, № 6, С.1057-1068.
- 94.Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы). Справочник. М.: Metallurgy. 1981. 208 с.
- 95.Николис Дж. Динамика иерархических систем: Эволюционное представление: Пер. с англ. М.: Мир, 1989, 488С.
- 96.Новожилов Б.В. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М.: Наука, 1973, 176с.
- 97.Повинелли Л., Розенштейн Р. Распределение по размерам частиц окиси алюминия, образующейся в процессе горения смесового твердого топлива при

- высоком давлении // Ракетная техника и космонавтика, 1964, Т.2, №4, С.103-107.
- 98.Попель С.И. Теория металлургических процессов./Итоги науки и техники. Серия Металлургия. М.: ВИНТИ. 1971. 132 с.
- 99.Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972, 294С.
- 100.Похил П.Ф., Логачев В.С., Мальцев В.М., Селезнев В.А. Горение металлизированных конденсированных систем. М.: ИХФ АН СССР, 1962.
- 101.Раздобреев А.А., Скорин Л.И., Фролов Ю.В., Ермаков В.А. Агломерация частиц алюминия в условиях нестационарного нагрева // ФГВ, 1981, Т.17, № 6.
- 102.Рашковский С.А. О статистической структуре фронта турбулентного горения однородной горючей смеси // Горение гетерогенных и газовых систем. IX Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. - Черногловка. 1989. С.17-21.
- 103.Рашковский С.А. К теории нестационарного горения безметалльных конденсированных смесей // III Всесоюзная школа-семинар по макроскопической кинетике, химической и магнитной газодинамике, Томск: ТГУ, 1990, С.174-175.
- 104.Рашковский С.А. К теории очагово-пульсационного горения гомогенных конденсированных систем // Реофизики и теплофизика неравновесных систем. Ч.2. Кинетические процессы в конденсированных средах. Международная школа-семинар, Минск 1991, С.40-42.
- 105.Рашковский С.А. Модель агломерации металла при горении конденсированных смесей // Горение. X Симпозиум по горению и взрыву. - Черногловка. 1992. С.33-34.
- 106.Рашковский С.А. Спектральная теория распространения турбулентного пламени в однородной горючей смеси // Химическая физика процессов горения

- и взрыва. Горение. X Симпозиум по горению и взрыву. - Черноголовка. Сентябрь. 1992. С.42-44.
- 107.Рашковский С.А. К теории нестационарного горения безметаллических конденсированных смесей // ФГВ, 1992, Т. 28, № 6, С.71-75.
- 108.Рашковский С.А. Статистическая модель горения гетерогенных конденсированных смесей // ФГВ, 1992, Т.28, № 6, С.111-120.
- 109.Рашковский С.А. Структура гетерогенных конденсированных смесей. Физика горения и взрыва, 1999, т.35,№5,с.65-74
- 110.Рашковский С.А. Статистическое моделирование структуры и процесса горения гетерогенных конденсированных смесей. // Сборник лекций Третьей Международной школы-семинара "Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем". Санкт-Петербург. Из-во ИПМ УрО РАН, 2000, Т. 1, С.216-229.
- 111.Рашковский С.А. Роль структуры гетерогенных конденсированных смесей в формировании агломератов // ФГВ, 2002, Т.38, №4, С.65-76.
- 112.А.С.Рогачев, А.Г.Мержанов К теории эстафетного механизма распространения волны горения в гетерогенных средах. // Доклады Академии Наук. 1999 Т.365, № 6. С.788-791.
- 113.Рогачев А.С. О микрогетерогенном механизме безгазового горения // ФГВ, 2003, Т.39, № 2, С.38-47.
- 114.Романов О.Я. О нестационарном горении двухкомпонентного пороха // ФГВ, т.12, №3, 1976, С.343-354.
- 115.Силин Н.А., Шахиджанов Е.С., Кашпоров Л.Я., Гладун В.Д., Фролов Ю.В. Агломерация дисперсной фазы при горении гетерогенных конденсированных систем. М.: Машиностроение, 1981, 267С.
- 116.Струнин В.А., Манелис Г.Б. Механизм горения смесевых твердых топлив // ФГВ.- 1979. – т.15, N 5. – С.24 – 33.

- 117.Филимонов И.А. Влияние передачи тепла излучением на распространение волны горения по модельной гетерогенной системе. ФГВ, 1998, т.34. № 3, с.69-76.
- 118.Фролов В.М. Расчет среднестатистического сечения смесевой системы с учетом анизотропного распределения связующего // ФГВ. 1994. Т.30, № 4. С.36 - 41.
- 119.Фролов Ю.В., Никольский Б.Е. Пространственная структура и концентрационные пределы горения малогазовых систем // ДАН СССР, 1989, Т.305, № 2, С.386-390.
- 120.Фролов Ю.В., Пивкина А.Н., Никольский Б.Е. Влияние пространственной структуры реакционной среды на тепловыделение при образовании алюминидов никеля и циркония // ФГВ, 1988, Т.24, № 5, С.95-100.
- 121.Фролов Ю.В., Пивкина А.Н., Никольский Б.Е. Концентрационные пределы распространения волны горения в гетерогенных системах // Горение гетерогенных и газовых систем. IX Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. - Черноголовка. 1989. С.17-21.
- 122.Фролов Ю.В., Пивкина А.Н. Фрактальная структура и особенности процессов энерговыделения (горения) в гетерогенных конденсированных системах // ФГВ. 1997. Т.33, № 5. С.3-19.
- 123.Фур З.И. Релаксационный механизм распространения горения в гетерогенных экзотермических системах. // Журнал физической химии. 1960. Т.34, № 3. С.611-617.
- 124.Фур З.И. Релаксационный механизм распространения горения в гетерогенных экзотермических системах. II. // Журнал физической химии. 1960. Т.34, № 6. С.1299-1306.
- 125.Хакен Г. Синергетика /М.: Мир, 1980, 404с.

- 126.Хильярд Н.К., Янг Дж., Менгес Г., Книпшилд Ф., Вулф Г.В. и др. Прикладная механика ячеистых пластмасс: Пер. с англ. / Под ред. Н.К. Хильярда, М.: Мир, 1985, 360С.
- 127.Чакраварти С.Р. Вариации состава компонентов поверхностного слоя при пиролизе топлива, состоящего из перхлората аммония и углеводородной связки //ФГВ, 2000, Т.36, №5, С.57-62.
- 128.Черчиньяни К. Теория и приложения уравнения Больцмана. М.: Мир, 1978, 495С.
- 129.Шашков А.Н., Бахман Н.Н., Кондрашков Ю.А. Влияние добавок алюминия на скорость горения смесевых систем с различной температурой горения // ФГВ, 1970, Т.6, № 2, С.241-243.
- 130.Шкадинский К.Г., Хайкин Б.И., Мержанов А.Г. Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // ФГВ, 1971, Т.7, № 1, С.19-28.
- 131.Шишков А.А., Панин С.Д., Румянцев Б.В. Рабочие процессы в ракетных двигателях твердого топлива: Справочник. М.: Машиностроение, 1988, 240С.
- 132.Assovskii, I.G., Rashkovsky, S.A. Nonacoustic instability of solid propellant rocket motors. Effect of geometrical characteristics // In: Proceedings of 14th Annual Symposium of the Israeli Section of the Combustion Institute, Haifa, Ed.A.Gany, 1998,p.22-25.
- 133.Assovskii I.G., Rashkovsky, S.A. Mache effect and combustion instability in solid rocket motor // Journal Propulsion and Power, 1999, V.5, No.6, p.856-860.
- 134.Assovskii I.G., Rashkovsky, On morphology of metal-oxide binary droplet in metal particle combustion // In: Proceedings of the Second Meeting of the Combustion Institute (Greek Section), FORTH-CPERI, Themi, Thessaloniki, 1999, P.118-121.

135. Assovskiy I.G., Rashkovsky S.A. Mache effect and L-star instability of solid rocket motor /In: 26th Int. Pyrotechnics Seminar, Nanjing, NUST, P.R. China, 1999, P.15-22.
136. Atwood A.I., Boggs T.L., Curran P.O., Parr T.P., Hanson-Parr D.M., Price C.F., Wiknich J. Burning rate of solid propellant Ingredients, Part 1: Pressure and initial temperature effects // Journal of Propulsion and Power, 1999, V.15, № 6, P.740-747.
137. Atwood A.I., Boggs T.L., Curran P.O., Parr T.P., Hanson-Parr D.M., Price C.F., Wiknich J. Burning rate of solid propellant Ingredients, Part 2: Determination of burning rate temperature sensitivity // Journal of Propulsion and Power, 1999, V.15, № 6, P.748-752.
138. Babuk V.A., Vasilyev V.A., Malakhov M.S. Condensed combustion products at the burning surface of aluminized solid propellant // Journal of Propulsion and Power, 1999, V.15, № 6, P.783-793.
139. Baer A.D., Ryan N.W., Schulz E.B. // AIAA Journal, 1977, V.9, № 5, P.869.
140. Beckstead M.W., Derr R.L., Price C.F. A Model of Composite Solid-Propellant Combustion Based on Multiple Flames //AIAA Journal. 1970. N 12, P.2200-2207.
141. Beckstead M.W. A Model for Solid Propellant Combustion / 18th International Symposium on Combustion, 1981, P.175-187.
142. Boggs, T.L., Kraeutle, K.J., The Role of the Scanning Electron Microscope in the Study of Solid Propellant Combustion: Part I. Ammonium Perchlorate Decomposition and Deflagration //Combustion Science and Technology. Vol. 1, No. 2, 1969, pp. 75-93.
143. Boggs T.L., Derr R.L., Beckstead M.W. Surface Structure of Ammonium Perchlorate Composite Propellants // AIAA Journal, V.8, № 2, 1970, pp.370-372.
144. Brooks K.P., Beckstead M.W. Dynamics of aluminum combustion //Journal of Propulsion and Power, 1995, V.11, № 4, P.769-780.

- 145.Brundige W.N., Caveny L.H. Low burning rate aluminized propellants in acceleration fields // AIAA Journal, 1984, V.22, № 5, P.638-646.
- 146.Buckmaster, J., Chen, M., Jackson, T.L., and Massa, L., Numerical Modeling of Three - Dimensional Heterogeneous Propellant Combustion // (2002-0780), 40th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, Nevada, January 2002.
- 147.Cohen N.S., Strand L.D. An Improved Model for the Combustion of AP Composite Propellants //AIAA Journal. 1982. V.20, N12, pp.1739-1746.
- 148.Cohen N.S. A Pocket model for aluminum agglomeration in composite propellants // AIAA Journal. 1983. V.21, № 5. P.720 - 725.
- 149.Cozzi F., DeLuca L.T., Novozhilov B.V. Linear stability and pressure-driven response function of solid propellants with phase transition // Journal of Propulsion and Power, 1999, V.15, № 6, P.806-815.
- 150.DeLuca L, Di Silvestro R., Cozzi F. Intrinsic combustion instability of solid energetic materials Journal of Propulsion and Power, 1995, V.11, № 4, P.804-815.
- 151.Derr, R.L., Osborn, J.R. A Technique for Controlling the Position of a Burning Solid-Propellant Sample in a Combustion Bomb // Journal of Spacecraft and Rockets, Vol. 6, No. 10, 1969, pp. 1120-1124.
- 152.Derr R.L., Osborn J.R. Composite Propellant Combustion // AIAA Journal, No.8, 1970, pp.1488-1491.
- 153.Dreizin E.L. Experimental study of stages in aluminum particle combustion in air // Combustion and Flame, 1996, V.105, № 4, P.541-556.
- 154.Fletcher T.H., Kerstein A.R., Pugmire R.J., Grant D.M. Chemical percolation model for devolatization //Energy and Fuel, 1990, V.4, №1, P.54-60.
- 155.Gardiner C.W. Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences, Second Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1985, 526p.

156. Glick R.L., Condon J.A. Statistical Analysis of Polydisperse Heterogeneous Propellant Combustion: Steady State // 13th JANNAF Comb. Meet., CPIA 281, 1976. – Vol.11. – P.313 – 345.
157. Glotov O.G., Zarko V.E., Karasev V.V., Beckstead M.W. Effect of binder on the formation and evolution of condensed combustion products of metalized solid propellants / In: Combustion and Detonation. 28th Int. Annual Conf. of ACT, 1997. Karlsruhe, Germany, Report 75, 14P.
158. Glotov O.G., Zarko V.E., Karasev V.V., Beckstead M.W. Aluminum agglomeration in solid propellants: Formulation effects / In: Propellants, Explosives, Rockets and Guns. Proceedings of the Second International High Energy materials Conference and Exhibit, December 8-10, 1998, IIT Madras, Chennai, India, P.131-137.
159. Glotov O.G., Zarko V.E., Beckstead M.W. Agglomerate and oxide particles generated in combustion of Al containing solid propellants / In: Energetic materials. Analysis, diagnostics and testing. 31th Int. Annual Conf. of ACT, 2000. Karlsruhe, Germany, Report P 130, 14P.
160. Gotoh K. Comparison of random configurations of equal disks // Physical Review E, 1993, V.47, № 1, P.316-318.
161. Gusachenko L.K., Zarko V.E., Rychkov A.D. Effect of melting on dynamic combustion behavior of energetic materials // Journal of Propulsion and Power, 1999, V.15, № 6, P.816-822.
162. Hermance C.E. A model of composite propellant combustion including surface heterogeneity and heat generation // AIAA Journal, 1966, V.4, № 9, P.1629.
163. Hwang S., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. and Varma A., Combustion wave microstructure in gas-solid reaction systems: experiment and theory // Combustion Science and Technology, 1997, V.123, P.165-184.

164. Jacobs E.P., Yeager J.M. Tailoff thrust and impulse imbalance between pairs of space shuttle solid rocket motors / AIAA Paper, №1171, 1975, P.1-6.
165. Jackson, T.L. and Buckmaster, J. Heterogeneous Propellant Combustion // AIAA Journal, 2002, Vol. 40, pp. 1122-1130.
166. Jodrey W.S., Tory E.M. Computer simulation of close random packing of equal spheres // Physical Review A, 1985, V.32, № 4, P.2347-2351.
167. Kondrikov B.N., Annikov V.E., Egorshv V.Yu., DeLuca L., Bronzi C. Combustion of ammonium nitrate-based compositions, metal-containing and water-impregnated compounds // Journal of Propulsion and Power, 1999, V.15, № 6, P.763-771.
168. Koylu U.O., McEnally C.S., Rosner D.E., Pfefferle L.D. Simultaneous Measurements of Soot Volume Fraction and Particle Size/Microstructure in Flames Using a Thermophoretic Sampling Technique // Combustion and Flame. 1997. V.110. P.494-507.
169. Krier H., Melcher J., Burton R. Combustion of single and agglomerated aluminum in solid rocket motor flows // Сборник лекций Третьей Международной школы-семинара "Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем". Санкт-Петербург. Из-во ИПМ УрО РАН, 2000, Т. 1, С.106-129.
170. Kubota N, Masamoto T. Flame Structures and Burning Rate Characteristics of CMDB Propellants / 16th International Symposium on Combustion, 1976, pp.1201-1210.
171. Kumar R.N. Condensed Phase Details in the Time Independent Combustion of AP/composite Propellants // Combust. Sci. Technol. - 1973. – Vol.8. – P.133-148.
172. Kumar M., Wills J.E., Kulkarni A.K., Kuo K.K. A Comprehensive Model for AP-Based Composite Propellant Ignition // AIAA Journal, 1984, V. 22, № 4, P.526-534.
173. Lethbridge P.G., Del Mistro G., Stace A.J. Hard-sphere cluster-ion structures // J. Chem. Phys, 1990, V.93, № 3, P.1995-2003.

- 174.Massa, L., Jackson, T.L., Buckmaster, J., and Campbell, M., The Three - Dimensional Combustion of Heterogeneous Propellants, 38th JANNAF Combustion Meeting, Destin, Florida, April 2002.
- 175.Merzhanov A.G., Rogachev A.S. Structural macrokinetics of SHS processes. // Pure and Applied Chemistry. 1992. V.64, No.7. P.941-953.
- 176.Merzhanov A.G., Rogachev A.S. Discrete heat waves in active heterogeneous media: basic principles and introduction to the theory // Russian Journal of Physical Chemistry, v.74, Suppl.1, 2000, pp. S20-S27.
- 177.Mukasyan A.S., Hwang S., Sytshev A.E., Rogachev A.S., Merzhanov A.G., Varma A. Combustion wave microstructure in heterogeneous gasless systems // Combustion Science and Technology, 1996, V.115, P.335-356.
- 178.Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Varma A., Mechanism of reaction wave propagation during combustion synthesis of advanced materials // Chemical Engineering Science, 1999, V. 54, P.3357-3367.
- 179.Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Varma A. Microscopic mechanisms of pulsating combustion in gasless systems // AIChE Journal, 1999, V.45, № 12, P.2580-2585.
- 180.Mukasyan A.S., Rogachev, A. S., Varma, A., "Microstructural Mechanism of Combustion in Heterogeneous Reaction Media" // Proceedings of the Combustion Institute, 2000, V.28, P.1413-1419.
- 181.Novel Energetic Materials and Applications. Proceedings of The Ninth International Workshop on Combustion and Propulsion (9-IWCP). Lerici, La Spezia, Italy, 14-18 September, 2003, 176p.
- 182.E.W. Price, J.C. Handley, R.R. Panyam, R.K. Sigman, A. Ghosh. Combustion of Ammonium Perchlorate-Polymer Sandwiches // AIAA Journal, 1981, V.19, № 3, P.380-386.
- 183.E.W Price. Effect of Multidimensional Flamelets in Composite Propellant Combustion // Journal of Propulsion and Power, 1995, V.11, № 4, P.717-728.

- 184.Rashkovsky S.A. Phenomenological theory of solid propellants unsteady combustion. Inertial gas phase // IV International Seminar on Flame Structure. Novosibirsk, 1992, P.80-81.
- 185.Rashkovsky S.A. Statistical theory of composite solid propellants combustion // IV International Seminar on Flame Structure. Novosibirsk, 1992, P.106-107.
- 186.Rashkovsky S.A. A dynamic model for metal agglomeration during composite solid propellant combustion // IV International Seminar on Flame Structure. Novosibirsk, 1992, P.107-108.
- 187.Rashkovsky S.A. Metal Agglomeration in Solid Propellants Combustion: Part 1. Dynamical Model of Process. Combustion Science and Technology, 1998, v.139, P.125-148.
- 188.Rashkovsky S.A. Metal Agglomeration in Solid Propellants Combustion: Part 2. Numerical Experiments. Combustion Science and Technology, 1998, v.139, P.149-169.
- 189.Rashkovsky S.A. Simulation of composite explosives statistical structure // In: Proceedings of Eleventh Symposium on Chemical Problems, Connected With the Stability of Explosives, Bastad, Sweden, 1998, P.17-18
- 190.Rashkovsky S.A. Monte Carlo Simulation of Aluminum Agglomeration in Composite Solid Propellants Combustion // In: Proceedings of Twenty-Fourth International Pyrotechnics Seminar, Monterey, California, 1998, P.833-846.
- 191.Rashkovsky S.A. Simulation of composite solid propellants statistical structure // In: Proceedings of Twenty-Fourth International Pyrotechnics Seminar, IIT Research Institute, Chicago, Illinois, 1998, P.847-859.
- 192.Rashkovsky S.A. Simulation of composite solid propellants statistical structure // In: Proceedings of the 29th International Annual Conference of ICT, Carlsruhe, 1998, P.81-93.

193. Rashkovsky S.A. Monte Carlo simulation of aluminum agglomeration in composite solid propellants combustion // In: Proceedings of the 29th International Annual Conference of ICT, Carlsruhe, 1998, P.94-95.
194. Rashkovsky S.A. Modeling of composite solid propellants statistical structure // In: Theory and Practice of Energetic Materials. Ed. Zhang Shouqi and Zhao Yuhua, Proceedings of the 3rd International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Chengdu, China, 1999, P. 446-454.
195. Rashkovsky S.A. Calculation of aluminum agglomeration in composite solid propellants combustion by Monte Carlo Method // In: Theory and Practice of Energetic Materials. Ed. Zhang Shouqi and Zhao Yuhua, Proceedings of the 3rd International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Chengdu, China, 1999, P.455-462.
196. Ripley, B.D. Spatial Statistics. J.Wiley&Sons, New York/Chichester. 1981. 252 p.
197. Rogachev A.S., Macrokinetics of gasless combustion: the old problems and new approaches // International Journal of SHS, 1997, V.6, № 2, P.215-242.
198. Sambamurthi T.K., Price E.W., Sigman R.K. Aluminum agglomeration in solid-propellant combustion // AIAA Journal. 1984. V.22. № 8. P.1132 - 1138.
199. Stoyan, D., Kendall, W.S., Mecke, J. Stochastic Geometry and Its Applications.- Akademie-Verlag Berlin, 1987, 345 p.
200. Strahle W.C. Some statistical consideration in the burning of composite solid propellants // AIAA Journal, 1978, V.16, № 8, P.843-847.
201. Strauss D.J. A model for clustering // Biometrika, 1975, V.63, P.467-475.
202. Strunin V.A., Manelis G.B. Analysis of elementary model for steady-state combustion of solid propellants // Journal of Propulsion and Power, 1995, V.11, № 4, P.666-676.

203. Surzhikov S.T., Murphy J.J., Krier H. 2D model for unsteady burning heterogeneous AP/Binder solid propellants // 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference 2000, AIAA paper 2000-3573, 37p.
204. Varma A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Hwang S. Complex behavior of self-propagating reaction waves in heterogeneous media // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1998, V.95, P.11053-11058.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на всесоюзных, всероссийских и международных конференциях, семинарах и симпозиумах: Московский семинар по горению (ИПМ РАН, Москва, 2002, 2003); IX Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву (Суздаль, 1989); III Всесоюзная школа-семинар по макроскопической кинетике, химической и магнитной газодинамике, (Красноярск, 1989); Международная школа-семинар «Реофизика и теплофизика неравновесных систем» (Минск, 1991); IV International Seminar on Flame Structure (Новосибирск, 1992); X Симпозиум по горению и взрыву (Черноголовка, 1992); Seventh International Conference on Numerical Combustion (Йорк, Великобритания, 1998); Forth International Conference on Greenhouse Gas Control Technology – GHGT-4 (Интерлакен, Швейцария, 1998); III Международная школа-семинар «Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем» (Санкт-Петербург, 2000); XII Международный симпозиум по горению и взрыву (Черноголовка, 2000); Second European Conference on Launcher Technology “Space Solid Propulsion” (Рим, Италия, 2000); Combustion Symposium of ISCI (Иерусалим, Израиль, 2002); The Ninth International Workshop on Combustion and Propulsion (9-IWCP) “Novel Energetic Materials and Application” (Леричи, Италия, 2003); The Tenth International Workshop on Combustion and Propulsion (10-IWCP) “In-Space Propulsion” (Леричи, Италия, 2003); European Combustion Meeting ECM-2003 (Орлеан, Франция, 2003) и ряде других.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в более 40 статьях (рецензируемые журналы и сборники); по материалам диссертации получено 13 авторских свидетельств и один патент на изобретения.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах :

- 1.Ассовский И.Г., Рашковский С.А. Устойчивость горения в РДТТ. Влияние Махе-эффекта // Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем. Вторая международная школа-семинар. СПб: БГТУ, 1997, С.180-193.
- 2.Ассовский И.Г., Рашковский С.А. О влиянии Махе-эффекта на устойчивость горения в ракетном двигателе на твердом топливе // ФГВ, 1998, Т.34, № 5, С.52-58.
- 3.Ассовский И.Г., Рашковский С.А. Низкочастотная неустойчивость РДТТ. Влияние Махе эффекта и геометрии заряда // В сб.: Международная конференция "Горение и внутрикамерные процессы" (ICOS'99), Ижевск, ИПМ УрО РАН, 1999, С.87-95.
- 4.Ассовский И.Г., Рашковский С.А. О структуре бинарной капли металл-оксид при горении металлической частицы // Химическая физика процессов горения и взрыва. Ч.1. XII Симпозиум по горению и взрыву. Черноголовка. Институт проблем химической физики РАН, 2000, С.20-22.
- 5.Ассовский И.Г., Рашковский С.А. Низкочастотная неустойчивость РДТТ. Влияние Махе-эффекта и геометрии заряда // ФГВ, 2001, Т.37, № 3, С.83-93.
- 6.Ассовский И.Г., Рашковский С.А. О релаксации бинарных капель к равновесным формам //Доклады Академии Наук, 2002, Т.385, №1, С.75-79.
- 7.Ассовский И.Г., Рашковский С.А. Молекулярно-динамическое моделирование синтеза наноконпозиций //Доклады Академии Наук, 2002, Т.385, №3, С.359-362.
- 8.Ассовский И.Г., Рашковский С.А. Неустойчивость горения в РДТТ с управляемым расходом сопла // В сб.: "Третьи Окуневские чтения", Материалы докладов, Ст. Петербург: БГТУ "ВОЕНМЕХ", 2002, т. 1, С. 162-163.

- 9.Ассовский И.Г., Рашковский С.А. Низкочастотная неустойчивость горения твердого ракетного топлива // В сб.: Ракетные двигатели и проблемы их применения для освоения космического пространства, Международная конференция SPACE'2003, Москва-Калуга, 2003, С.83-84.
- 10.Рашковский С.А. О статистической структуре фронта турбулентного горения однородной горючей смеси // Горение гетерогенных и газовых систем. IX Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. - Черногоровка. 1989. С.17-21.
- 11.Рашковский С.А. К теории нестационарного горения безметаллических конденсированных смесей // III Всесоюзная школа-семинар по макроскопической кинетике, химической и магнитной газодинамике, Томск: ТГУ, 1990, С.174-175.
- 12.Рашковский С.А. К теории очагово-пульсационного горения гомогенных конденсированных систем // Реофизики и теплофизика неравновесных систем. Ч.2. Кинетические процессы в конденсированных средах. Международная школа-семинар, Минск 1991, С.40-42.
- 13.Рашковский С.А. Модель агломерации металла при горении конденсированных смесей // Горение. X Симпозиум по горению и взрыву. - Черногоровка. 1992. С.33-34.
- 14.Рашковский С.А. Спектральная теория распространения турбулентного пламени в однородной горючей смеси // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение. X Симпозиум по горению и взрыву. - Черногоровка. Сентябрь. 1992. С.42-44.
- 15.Рашковский С.А. К теории нестационарного горения безметаллических конденсированных смесей // ФГВ, 1992, Т. 28, № 6, С.71-75.
- 16.Рашковский С.А. Статистическая модель горения гетерогенных конденсированных смесей // ФГВ, 1992, Т.28, № 6, С.111-120.

- 17.Рашковский С.А. Структура гетерогенных конденсированных смесей // ФГВ, 1999, т.35, №5, с.65-74.
- 18.Рашковский С.А. Статистическое моделирование структуры и процесса горения гетерогенных конденсированных смесей. // Сборник лекций Третьей Международной школы-семинара "Внутрикамерные процессы, горение и газовая динамика дисперсных систем". Санкт-Петербург. Из-во ИПМ УрО РАН, 2000, Т. 1, С.216-229.
- 19.Рашковский С.А. Роль структуры гетерогенных конденсированных смесей в формировании агломератов // ФГВ, 2002, Т.38, №4, С.65-76.
- 20.Рашковский С.А. Структура фронта искривленного пламени в однородной горючей смеси //Аэромеханика и газовая динамика, 2002, №1, С.60-72.
- 21.Рашковский С.А. Нестационарное горение слоевых конденсированных систем. Параллельное горение компонентов // ФГВ, 2003, Т.39, № 2, С.75-85.
- 22.Рашковский С.А. Нестационарное горение смесевых твердых ракетных топлив // В сб.: Ракетные двигатели и проблемы их применения для освоения космического пространства, Международная конференция SPACE'2003, Москва-Калуга, 2003, С.69-70.
- 23.Assovskii, I.G., Rashkovsky, S.A. Nonacoustic instability of solid propellant rocket motors. Effect of geometrical characteristics // In: Proceedings of 14th Annual Symposium of the Israeli Section of the Combustion Institute, Haifa, Ed.A.Gany, 1998, P.22-25.
- 24.Assovskii, I.G., Rashkovsky, S.A. Mache effect and combustion instability in solid rocket motor // Journal Propulsion and Power, 1999, V.5, No.6, P.856-860.
- 25.Assovskii I.G., Rashkovsky, On morphology of metal-oxide binary droplet in metal particle combustion // In: Proceedings of the Second Meeting of the Combustion Institute (Greek Section), FORTH-CPERI, Themi, Thessaloniki, 1999, P.118-121.

26. Assovskiy I.G., Rashkovsky S.A. Mache effect and L-star instability of solid rocket motor /In: 26th Int. Pyrotechnics Seminar, Nanjing, NUST, P.R. China, 1999, P.15-22.
27. Rashkovsky S.A. Phenomenological theory of solid propellants unsteady combustion. Inertial gas phase // IV International Seminar on Flame Structure. Novosibirsk, 1992, P.80-81.
28. Rashkovsky S.A. Statistical theory of composite solid propellants combustion // IV International Seminar on Flame Structure. Novosibirsk, 1992, P.106-107.
29. Rashkovsky S.A. A dynamic model for metal agglomeration during composite solid propellant combustion // IV International Seminar on Flame Structure. Novosibirsk, 1992, P.107-108.
30. Rashkovsky S.A. Metal Agglomeration in Solid Propellants Combustion: Part 1. Dynamical Model of Process. Combustion Science and Technology, 1998, v.139/1-6, P.125-148.
31. Rashkovsky S.A. Metal Agglomeration in Solid Propellants Combustion: Part 2. Numerical Experiments. Combustion Science and Technology, 1998, v.139/1-6, P.149-169.
32. Rashkovsky S.A. Simulation of composite explosives statistical structure // In: Proceedings of Eleventh Symposium on Chemical Problems, Connected With the Stability of Explosives, Bastad, Sweden, 1998, P.17-18.
33. Rashkovsky S.A. Monte Carlo Simulation of Aluminum Agglomeration in Composite Solid Propellants Combustion // In: Proceedings of Twenty-Fourth International Pyrotechnics Seminar, Monterey, California, 1998, P.833-846.
34. Rashkovsky S.A. Simulation of composite solid propellants statistical structure // In: Proceedings of Twenty-Fourth International Pyrotechnics Seminar, IIT Research Institute, Chicago, Illinois, 1998, P.847-859.

- 35.Rashkovsky S.A. Simulation of composite solid propellants statistical structure // In: Proceedings of the 29th International Annual Conference of ICT, Carlsruhe, 1998, P.81-93.
- 36.Rashkovsky S.A. Monte Carlo simulation of aluminum agglomeration in composite solid propellants combustion // In: Proceedings of the 29th International Annual Conference of ICT, Carlsruhe, 1998, P.94-95.
- 37.Rashkovsky S.A. Modeling of composite solid propellants statistical structure // In: Theory and Practice of Energetic Materials. Ed. Zhang Shouqi and Zhao Yuhua, Proceedings of the 3rd International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Chengdu, China, 1999, P. 446-454.
- 38.Rashkovsky S.A. Calculation of aluminum agglomeration in composite solid propellants combustion by Monte Carlo Method // In: Theory and Practice of Energetic Materials. Ed. Zhang Shouqi and Zhao Yuhua, Proceedings of the 3rd International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Chengdu, China, 1999, P.455-462.
- 39.Rashkovsky S.A. Nonsteady combustion of composite solid propellants // In: Proceedings of Second European Conference on Launcher Technology. Space Solid Propulsion, 2000, P.272/1-14.
- 40.Rashkovsky S.A. Aluminum agglomeration in composite solid propellants combustion // J.Phys. IV France, 2002, V.12, Pr7, P.453-458.
- 41.Rashkovsky S.A. Ultra-Fine Aluminum Behavior in Composite Solid Propellants Combustion. // In: Proceedings of The European Combustion Meeting 'ECM2003', Orleans, France, 2003, P.50/1-6.

Авторские свидетельства и патенты на изобретения

- 1.Рашковский С.А., Бобович А.Б., Бубнов В.Н., Трофимова Е.Н., Калинина Н.Н. а.с. № 185299 от 4 марта 1983г.
- 2.Рашковский С.А., Бобович А.Б., Бубнов В.Н., Трофимова Е.Н., Калинина Н.Н. а.с. № 185300 от 4 марта 1983г.
- 3.Рашковский С.А., Бобович А.Б., Бубнов В.Н., Калинина Н.Н. а.с. № 198282 от 3 февраля 1984г.
- 4.Рашковский С.А., Бобович А.Б., Бубнов В.Н., Калинина Н.Н. а.с. № 235336 от 1 апреля 1986г.
- 5.Рашковский С.А., Бобович А.Б., Бубнов В.Н., Калинина Н.Н. а.с. № 238228 от 2 июня 1986г.
- 6.Рашковский С.А., Бобович А.Б., Бубнов В.Н., Морозов Г.М. а.с. № 250968 от 2 марта 1987г.
- 7.Рашковский С.А., Бобович А.Б., Калинина Н.Н., Солоноуц В.А. а.с. № 263561 от 2 ноября 1987г.
- 8.Рашковский С.А., Бобович А.Б., Калинина Н.Н. а.с. № 263562 от 2 ноября 1987г.
- 9.Рашковский С.А., Бобович А.Б., Панюкин С.Ю., Калинина Н.Н. а.с. № 263563 от 2 ноября 1987г.
- 10.Рашковский С.А., Бобович А.Б., Валуев Е.Л. а.с. № 272425 от 1 апреля 1988г.
- 11.Рашковский С.А., Бобович А.Б., Бубнов В.Н., Кремнев В.П. а.с. № 312877 от 3 мая 1990г.
- 12.Рашковский С.А., Бубнов В.Н. а.с. № 314171 от 1 июня 1990г.
- 13.Рашковский С.А., Бубнов В.Н., Пережилов Д.А., Алпайдзе З.Г., Георгиевский В.П. а.с. № 323997 от 1 марта 1991г.
- 14.Кобцев В.Г., Рашковский С.А., Соломонов Ю.С. и др. Патент на изобретение № 2207294 от 26.06.2001г.