

## ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 536.46

### НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ВОЛН ГОРЕНИЯ ПОРОХА С ПОДПОВЕРХНОСТНЫМ МАКСИМУМОМ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2019 г. В. Г. Крупкин<sup>1</sup>, Г. Н. Мохин<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: mokhin@gmail.com

Поступила в редакцию 04.06.2018;

после доработки 03.07.2018;

принята в печать 20.08.2018

При горении гомогенных энергетических материалов, таких как баллиститные пороха и взрывчатые вещества, могут возникать режимы с подповерхностным максимумом температуры. В данной работе проанализирована устойчивость стационарной волны горения с максимумом температуры в конденсированной фазе. Показано, что граница устойчивости соответствует слиянию устойчивого и неустойчивого решения, а волны горения с подповерхностным максимумом температуры могут быть только нестационарными. Приведен безразмерный критерий перехода к пульсирующему режиму, равный соотношению двух времен: времени адиабатического теплового взрыва подповерхностного реагирующего слоя и времени сгорания вещества за счет движения фронта горения. Обсуждается возможная роль теплового взрыва очагов в прогретом слое при переходе к очагово-пульсирующему режиму горения.

**Ключевые слова:** горение порохов, неустойчивость горения, очаги воспламенения, критические явления, теория горения.

**DOI:** 10.1134/S0207401X19010096

#### ВВЕДЕНИЕ

Процессы горения порохов и других энергетических материалов включают в себя много стадий и элементарных реакций в газовой фазе и к-фазе [1, 2]. Возможности доступных на сегодня экспериментальных методов недостаточны для разрешения характерных масштабов процессов. Для описания процессов в волне горения получили распространение модели, которые используют глобальные эмпирические параметры и зависимости, получаемые из эксперимента. В большинстве моделей волна горения считается одномерной и делаются упрощающие предположения о механизме и кинетике реакции в конденсированной фазе. Например, в модели Зельдовича–Новожилова к-фаза считается инертной, а газовая фаза — безынерционной [1]. Однако эксперименты свидетельствуют о важности экзотермических реакций в к-фазе в широком диапазоне давлений и начальных температур для различных веществ [3]. Особую сложность представляет изучение процессов вблизи границы раздела фаз, где конденсированное вещество может плавиться или газифицироваться, и где реакции в подповерхностном слое к-фазы протекают наиболее интенсивно.

Роль реакций в к-фазе особенно ярко проявляется при низких давлениях, когда горение пороха

становится нестационарным, а сама структура волны горения может быть существенно неоднородной [4, 5]. Такие неоднородные и нестационарные режимы получили название очагово-пульсирующих и характеризуются тем, что на поверхности пороха возникает совокупность потухающих и воспламеняющихся очагов и волн горения, которые могут распространяться параллельно поверхности образца. Теоретические модели, описывающие такие режимы, до сих пор не разработаны. Считается, что при повышенных давлениях горение осуществляется послойно и является устойчивым [1], т.е. должны существовать критические условия перехода от стационарного режима горения к нестационарному режиму и от одномерного распространения волны горения к многомерному. Существующие теории потери устойчивости горения пороха опираются на упрощающие предположения, в которых реакция в к-фазе или отсутствует, или предполагается сосредоточенной в бесконечно тонкой зоне у поверхности. Как правило, анализ устойчивости выполняется в линейном приближении по отношению к малым возмущениям, тем более при анализе неоднородных эффектов [6]. Однако при учете реакции в к-фазе линейный анализ устойчивости затрудняется тем, что функция тепловыделения в к-фазе экспоненциально зависит от температуры. Линеаризация

этого члена по отношению к малым возмущениям может привести к некорректным выводам, и для анализа неустойчивости требуется более строгий анализ.

В настоящей работе на основе анализа уравнения теплопроводности с реакцией в к-фазе и функцией тепловыделения общего вида делается вывод о существовании глобальной границы устойчивости стационарной одномерной волны горения, при этом линеаризация уравнений не применяется. Показано, что механизм перехода к пульсирующему режиму от одномерного послойного режима горения с температурным максимумом внутри вещества аналогичен механизму теплового взрыва пластины. Найден безразмерный критерий такого перехода, включающий в себя характерные параметры вещества. Приведены аргументы в пользу того, что этот механизм может служить причиной возникновения очагово-пульсирующих режимов горения.

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим стационарную одномерную волну горения пороха, так что в выбранной системе координат справа от поверхности пороха находятся газообразные продукты реакции, слева — к-фаза, которая горит с линейной скоростью  $u$ . Обозначим температуру поверхности пороха как  $T_s$ , которая в стационарной волне горения будет постоянной. Температура  $T_0$  будет граничным условием в к-фазе на бесконечности. В отсутствие химической реакции распределение температуры в к-фазе описывается экспоненциальным профилем

$$T = T_0 + (T_s - T_0) \exp(ux/\varkappa), \quad (1)$$

где  $\varkappa = \lambda/c\rho$  — коэффициент температуропроводности к-фазы,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности,  $c$  — теплоемкость,  $\rho$  — плотность.

При наличии химической реакции в к-фазе возникает дополнительный источник тепла, и экспоненциальный профиль искажается. Скорость химической реакции является функцией температуры и состава смеси:  $W(\mathbf{a}, T)$ , где  $\mathbf{a}$  — вектор компонентов. В настоящее время вид этой функции известен недостаточно хорошо в силу трудности получения данных о химической кинетике в твердой и газовой фазе. В дальнейшем будем предполагать лишь то, что скорость тепловыделения возрастает с повышением температуры.

При любом виде функции тепловыделения существование стационарной волны горения подразумевает, что температурный профиль смещается по к-фазе как единое целое со скоростью  $u$  и стационарной температурой поверхности  $T_s$ . Это позволяет сформулировать задачу с граничными условиями первого рода на поверхности вещества и на бесконечности: при заданной скорости  $u$  гра-

диент температуры у поверхности определяется из решения краевой задачи.

В стационарном случае уравнение для температуры в к-фазе в системе координат, связанной с движущейся со скоростью  $u$  границей, будет иметь вид:

$$c\rho u \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{d^2T}{dx^2} + QW(\mathbf{a}, T), \quad (2)$$

где  $Q$  — тепловой эффект химической реакции в к-фазе. Граничные условия задаются на поверхности и на бесконечности:

$$T(x=0) = T_s \text{ и } T(x \rightarrow -\infty) = T_0. \quad (3)$$

Отметим, что граничные условия (3) не связаны с условием баланса тепловых потоков на границе раздела газовой и конденсированной фаз. На границе фаз эти тепловые потоки должны быть равны с учетом энтальпии, требуемой для газификации твердой фазы. Поскольку тепловой поток из газовой фазы может быть внешним параметром, например, при дополнительном облучении поверхности лазером, градиент температуры у поверхности в к-фазе заранее неизвестен и при заданной скорости горения сам должен определяться из решения краевой задачи. Например, если тепловой поток из газовой фазы незначителен, а газификация вещества требует затрат энергии, то она происходит за счет тепловыделения в к-фазе. Нельзя исключить и тот случай, что градиент температуры у поверхности может стать отрицательным: эндотермичность газификации может приводить к возникновению подповерхностного максимума температуры.

### АНАЛИЗ СТАЦИОНАРНОГО РЕШЕНИЯ

При анализе стационарной задачи (2), (3) возникает типичная для задач теории горения особенность. Поскольку химическая реакция во всем объеме к-фазы идет при сколь угодно низкой температуре, математически строгого решения краевой задачи (2) с граничным условием (3) на бесконечности не существует. Обычно это затруднение обходится тем, что волна горения рассматривается как промежуточная асимптотика [7], или посредством модификации граничных условий. В (3) граничное условие первого рода следует записать не на бесконечности, а на каком-то достаточно большом расстоянии от границы или заменить его условием второго рода на тепловой поток на бесконечности.

Модели волн горения с подповерхностным тепловыделением и максимумом температуры в к-фазе ранее анализировались в работах [3, 8]. В предположении одностадийной химической реакции в к-фазе были проведены численные эксперименты и теоретический анализ методом сращи-

ваемых асимптотических разложений (САР). В численных экспериментах все режимы с подповерхностным максимумом температуры оказались неустойчивыми, однако методом САР при определенных соотношениях между параметрами были получены и устойчивые режимы. В данной работе вместо этих подходов мы воспользуемся инвариантностью уравнения относительно сдвига по оси  $x$ .

Уравнение (2) похоже на уравнение теплового воспламенения в неподвижной среде с несимметричной температурой стенок с тем отличием, что в него входит конвективный член. Для волн горения с монотонным профилем температуры и максимумом температуры на поверхности этот член является стоком тепла (в выбранной системе координат температура монотонно возрастает с увеличением  $x$ , и ее производная везде положительна). Если же температура немонотонна, то внутри вещества есть подповерхностный максимум: в какой-то точке  $x_0 < 0$  производная температуры меняет знак, и конвективный член превращается в дополнительный источник тепла.

Решение с подповерхностным максимумом температуры должно пересекать прямую  $T = T_s$  как минимум дважды: при  $x = 0$  и при каком-то  $x_0 < 0$ . В уравнение (2) не входит явным образом переменная  $x$ , и оно не меняется при сдвиге на  $x_0$ . Отсюда следует, что для каждого решения с подповерхностным максимумом температуры существует решение, удовлетворяющее этим же граничным условиям, но монотонно убывающее и с другим (отрицательным) знаком градиента температуры у поверхности.

Существование нескольких решений с одинаковыми граничными условиями типично для задач теории горения и вытекает из нелинейности уравнений. Задача аналогична классической задаче о зажигании пластины накаливаемой поверхностью, для которой Я.Б. Зельдович, воспользовавшись групповыми свойствами уравнения с химическим источником, нашел границу устойчивости [7]. Уравнение (2) без конвективного члена имеет два решения, одно устойчивое, другое — неустойчивое, которые сливаются в одно решение на границе устойчивости. Граница устойчивости стационарного решения такой задачи с экспоненциальной функцией тепловыделения — температурная кривая с нулевым градиентом температуры у поверхности. Эти результаты допускают простое обобщение и при наличии конвективного члена в уравнении (2). При нулевом градиенте конвективный член в (2) вблизи поверхности стремится к нулю, и уравнение совпадает с уравнением для пластины.

В других точках уравнение (2) отличается от уравнения для пластины, однако для монотонно возрастающих решений (2) знак конвективного

члена всегда будет одинаковым. Конвективный член является дополнительным стоком тепла и препятствует росту температуры. Поэтому при наличии конвективного члена решения будут более устойчивыми по сравнению с решениями без него. Напротив, немонотонные решения с подповерхностным максимумом температуры будут менее устойчивыми, так как конвективный член становится дополнительным источником тепла и способствует разгону температуры. Тем самым можно заключить, что уравнение (2) с конвективным членом имеет границу устойчивости, совпадающую с границей устойчивости того же уравнения без конвективного члена.

## МЕХАНИЗМ И КРИТЕРИЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ

Приведенный выше анализ подтверждает вывод работы [3] в том, что режимы с подповерхностным максимумом температуры неустойчивы, и механизм этой неустойчивости отличается от механизма неустойчивости, возникающей по известному механизму Зельдовича—Новожилова. Причины, по которым в работе [3] указана небольшая область устойчивости при анализе методом САР, нам неизвестны; не исключено, что эта область не реализуется при более строгом анализе.

Рассмотрим подробнее механизм перехода к пульсирующему режиму в волне горения с подповерхностным максимумом температуры.

Как уже отмечалось, стационарное распределение температуры с перегревом заведомо невозможно в неподвижном веществе, так как в области максимальной температуры происходит самоускорение реакции по механизму теплового взрыва. Однако, для вещества с подвижной границей ситуация более сложная. Предположим, что максимум температуры возник вблизи поверхности в горячей  $k$ -фазе, граница которой движется со скоростью горения. В этом случае необходимо рассмотреть соотношение времени теплового взрыва прогретого слоя в горячей зоне в  $k$ -фазе и времени выгорания прогретого слоя за счет движения поверхности вещества.

Ширина  $h$  зоны реакции в  $k$ -фазе примерно на порядок меньше ширины тепловой зоны в экспоненциальном профиле  $l = \kappa/u$ . Характерное время самоускорения реакции можно оценить как время адиабатического теплового взрыва при температуре  $T_s$

$$t_a = c_p R T_s^2 \exp(E/RT_s) / EQz, \quad (4)$$

где  $E$  — энергия активации реакции в зоне газификации,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $Q$  — тепловой эффект реакции,  $z$  — предэкспонент в выражении для скорости реакции. Характерная толщина очага теплового взрыва, т.е. расстояние,

на которое тепловая волна успевает распространиться за время  $t_a$ , составляет  $h \sim (\alpha t_a)^{1/2}$ .

Для баллистических порохов линейная скорость горения  $u$  и температура поверхности  $T_S$  связаны зависимостью, полученной в экспериментах, которая для пороха Н имеет вид [9]:

$$\rho u = B \exp(-5000/T_S), \quad (5)$$

где  $B = 1.8 \cdot 10^3 \text{ г/(см}^2 \cdot \text{с)}$ ,  $T_S$  выражается в градусах Кельвина. По этой формуле кинетические параметры реакции в к-фазе для пороха Н оцениваются как  $E = 2R \cdot 5000 \approx 21 \text{ ккал/моль}$ ,  $z \approx 4 \cdot 10^9 \text{ г/(см}^3 \cdot \text{с)}$  или  $1/\text{с}$  для реакции нулевого или первого порядка соответственно. Тепловыделение в к-фазе составляет относительно небольшую часть общей теплоты сгорания пороха и по оценкам, приведенным в работе [1], варьируется от 60 до 100 кал/г при разных давлениях и температурах. На основании этих данных можно оценить соотношение характерных времен химической реакции в к-фазе и пребывания вещества в зоне реакции, обусловленного перемещением поверхности горения.

Время выгорания слоя толщины  $h$  составляет  $t_h = h/u = (\alpha t_a)^{1/2}/u$ . Имеем  $t_a/t_h = u (\alpha t_a)^{1/2}$  и, подставляя сюда (4) и (5) и численные значения для пороха Н ( $c = 0.35 \text{ кал/(г К)}$ ,  $\rho = 1.6 \text{ г/см}^3$ ), получаем после преобразований

$$t_a/t_h = T_S/T^*, \quad (6)$$

где  $T_S$  выражается в градусах Кельвина и  $T^* = (\lambda EQz/R)^{1/2}/cB$  — величина размерности температуры, включающая теплофизические и кинетические параметры энергетического материала. Оценки кинетических параметров у разных авторов расходятся, но при выборе численных значений необходимо подставлять в (6) величины, полученные в эксперименте именно для зоны реакции. Тогда в выражения (4) и (5) входит одно и то же значение энергии активации, и экспоненты, в которые входит энергия активации, сокращаются. После подстановки получаем  $T^* \sim 2000 \text{ К}$ .

Рассчитанное значение  $T^*$  заметно превосходит характерную температуру поверхности горящего пороха. Несмотря на приближенный характер оценок, полученная величина  $T^*$  указывает, что отношение  $t_a/t_h$  меньше единицы во всем практическом диапазоне условий горения пороха. Это означает, что характерное время теплового взрыва перегретого слоя меньше, чем время выгорания вещества за счет продвижения фронта горения вглубь вещества. Если в реагирующем слое действительно могут возникать локальные максимумы температуры, то слой толщины  $h$  будет выгорать по механизму теплового взрыва раньше, чем волна горения успеет сместиться на толщину этого слоя. По нашему мнению, это указывает на то, что пульсирующие режимы горения пороха, которые наблюдаются в

экспериментах при низком давлении, могут иметь место и при высоких давлениях. С ростом давления растет скорость горения и температура поверхности, а с ней уменьшается время адиабатического взрыва. Соответственно увеличивается частота пульсаций и уменьшается характерный размер пульсаций, и их труднее зафиксировать в экспериментах, где регистрируют усредненные значения параметров. Тем не менее, на существование этих эффектов в горении порохов указывают обнаруженные в экспериментах по изучению очагово-пульсирующего горения температурные выбросы, значительный разброс данных термодинамических измерений при горении пороха, а также тот факт, что после потухания горящего пороха его поверхность является шероховатой [4, 10].

## ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Пульсирующий режим горения пороха нельзя назвать неустойчивым в том смысле, что происходит срыв горения и потухание заряда. Горение заряда может продолжаться, но фронт будет распространяться с непостоянной скоростью. Характерный размер пульсаций фронта определяется шириной реагирующего слоя в к-фазе и увеличивается с уменьшением температуры поверхности. Частота пульсаций обратно пропорциональна  $t_a$  и уменьшается с понижением температуры. Полное описание такого нестационарного режима выходит за рамки данной статьи, так как физико-химические процессы, происходящие в к-фазе, существенно усложняются. Количественное описание таких режимов требует накопления экспериментальных данных и развития соответствующих многомерных моделей.

Дополнительно отметим, что неоднородные и нестационарные режимы распространения волн горения обнаружены во множестве систем, в которых возможно горение. Они возникают в детонации (пульсирующая и спиновая детонация), твердопламенном и фильтрационном горении (спиновые режимы, дискретные волны горения, хаотическое распространение фронта) [11].

Исследования детонации и твердопламенного горения указывают на то, что двумерный фронт может терять устойчивость раньше, чем одномерный [12, 13]. Искривление фронта приводит к образованию очагов в горячих точках, которые способствуют самоускорению реакции и тепловому взрыву локальных очагов. В результате образуются сложные пространственные структуры, которые ранее были обнаружены для твердопламенного горения. По мере удаления от границы устойчивости фронт приобретает все более сложную структуру, подобную структурам, возникающим при переходе к развитой турбулентности [14].

При этом до сих пор эти явления связывались с неоднородностью вещества на микроуровне. Тем не менее, как показано в наших предыдущих работах [5, 15], где изучалось влияние неоднородностей поверхности на условия зажигания порохов, подобные явления возможны и в гомогенных системах. Эти эффекты необходимо учитывать в расчетах процессов и изделий, в которых используется горение твердых топлив.

Таким образом, в работе показано, что существует граница устойчивости режимов горения с подповерхностным тепловыделением; установлена абсолютная неустойчивость волн горения с подповерхностным максимумом температуры; также найден безразмерный критерий перехода к пульсирующему режиму, определяющий соотношение времени адиабатического теплового взрыва подповерхностного реагирующего слоя и времени сгорания вещества за счет продвижения фронта горения.

Научно-исследовательская работа выполнена за счет субсидии, выделенной Институту химической физики им. Н.Н. Семенова РАН на выполнение государственного задания по теме 0082-2014-0012 “Фундаментальные исследования процессов превращения энергоемких материалов и разработка научных основ управления этими процессами” (номер государственной регистрации: АААА-А17-117040610346-5).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новожилов Б.В. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М.: Наука, 1973.
2. Зельдович Я.Б., Лейпунский О.И., Либрович В.Б. Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975.
3. Гусаченко Л.К., Зарко В.Е. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 1. С. 79.
4. Marshakov V.N., Krupkin V.G., Mokhin G.N. // Zel'dovich Memorial: Accomplishments in the combustion science in the last decade / Eds. Borisov A.A., Frolov S.M. V. 2. М.: Torus Press, 2014. P. 127.
5. Крупкин В.Г., Мохин Г.Н. // Горение и взрыв. Вып. 8 / Под ред. Фролова С.М. М.: Торус Пресс, 2015. С. 138.
6. Новожилов Б.В. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 1. С. 32.
7. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б. и др. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
8. Гусаченко Л.К., Зарко В.Е., Рычков А.Д. // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33. № 1. С. 43.
9. Зенин А.А., Новожилов Б.В. // Там же. 1973. Т. 9. № 2. С. 246.
10. Маршаков В.Н. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 4. С. 530.
11. Mukasyan A.S., Rogachev A.S. // Prog. Energy Combust. Sci. 2008. V. 34. № 3. P. 377.
12. Kasimov A.R., Faria L.M., Rosales R.R. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. № 10. P. 104104.
13. Shkadinsky K.G. et al. // Zel'dovich Memorial: Accomplishments in the combustion science in the last decade / Eds. by Borisov A.A., Frolov S.M. V. 1. М.: Torus Press, 2014. P. 89.
14. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007.
15. Крупкин В.Г., Мохин Г.Н. // Горение и взрыв. Вып. 7 / Под ред. Фролова С.М. М.: Торус Пресс, 2014. С. 293.