

УДК 531+536.46

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАГРУЖЕНИЯ НА РЕЖИМЫ ТВЕРДОФАЗНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПЛАСТИНЕ

Н. К. Евстигнеев, А. Г. Князева\*

Томский государственный университет, 634050 Томск

\* Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск

E-mails: evstigneev.nk@rambler.ru, anna@ispms.tsc.ru

Предложена двумерная математическая модель распространения химического превращения в пластине в условиях механического нагружения. Проведено численное исследование задачи для трех вариантов условий для напряжений и перемещений на поверхностях пластины: жесткой заделки, одноосного растяжения, сдвига. Установлено, что вследствие связанности полей температур, концентраций и напряжений режимы превращения в разных условиях нагружения различны. В результате параметрического исследования модели показано, что величина внутренних напряжений может существенно превышать внешнюю нагрузку.

**Ключевые слова:** напряжения, деформации, растяжение, сдвиг, химическая реакция, режимы превращения.

**Введение.** Как известно, внутренние механические напряжения, возникающие в твердых телах вследствие различных физических процессов, могут оказывать как непосредственное, так и косвенное влияние на скорость химических реакций и фазовых переходов [1]. Зависимость скорости реакции от напряжений используется, например, в промышленности при синтезе материалов в условиях нагружения [2]. Путем воздействия постоянной нагрузки на горящую в пресс-форме безгазовую смесь можно изменять характеристики горения и регулировать структуру конечного продукта [3, 4]. Приложенная нагрузка может определять режим протекания процесса, приводить к ускорению или замедлению реакции, изменять кинетику процессов, сопутствующих структурообразованию.

Химическая реакция сама по себе является сложным процессом, сопровождающимся рядом не только химических, но и структурных изменений как на микроуровне, так и на мезо- и макроуровнях. В макроскопической постановке процессы, происходящие на уровне отдельных частиц или молекул, можно моделировать путем изменения формальных кинетических параметров и кинетических законов или исследования эволюции “новых” макроскопических переменных состояния, введенных специальным способом. При попытке учесть в модели весь спектр сопутствующих процессов возникают непреодолимые математические трудности. Модели, в которых учитываются различные физические явления и взаимодействие между ними, называются связанными. Построение связанных моделей следует начинать с наиболее простых, поскольку учет каждого последующего эффекта приводит к возникновению дополнительных математических особенностей и затрудняет численный анализ.

Для того чтобы исследовать влияние характера напряженно-деформированного состояния на режимы превращения, требуется решить задачу о механическом равновесии, найти распределения полей напряжений и деформаций и определить локальную работу напряжений. Авторам данной работы не известны публикации, в которых напряженно-

деформированное состояние анализируется совместно с процессами инициирования и распространения реакции с учетом возникающих при этом эффектов. Существующие модели фазовых переходов (ФП) в твердых средах в условиях механического нагружения, включая модели ФП мартенситного типа, имеют несвязанный характер.

В настоящей работе предложена и исследована двумерная связанная модель, учитывающая влияние механических напряжений на превращения в пластине при различных условиях нагружения. Под превращением понимаются: 1) химическая реакция, описываемая суммарной схемой реакции и характеризующаяся степенью превращения; 2) ФП, обусловленный, например, преобразованием структуры. Оба процесса могут быть активированы за счет изменения температуры или приложения механической нагрузки.

При послыйном распространении экзотермических превращений (горении) механические напряжения во фронте, перед и за ним имеют различную физическую природу. В этом случае прежде всего следует учитывать температурные напряжения и напряжения, обусловленные различием свойств реагента и продукта реакции, а также свойств фаз при ФП. Более того, даже если фронт реакции узкий, а зона прогрева мала, размеры области, в которой действуют температурные напряжения, на 2–3 порядка больше. В случае порошковых сред для создания температурных напряжений необязательно спрессовывать материал до состояния, близкого к монолитному. Например, если две близкорасположенные частицы нагреты до одной и той же температуры, но имеют разные коэффициенты теплового расширения, то в области их контакта возникают значительные механические напряжения. Поэтому в модели учитывается, что деформирование пластины возможно не только за счет действия внешней приложенной нагрузки, но и за счет теплового расширения и различия структуры реагента и продукта реакции, что согласуется с представлениями [1, 5, 6]. Если поверхность материала резко нагреть (даже незначительно), то в соответствии с классической теорией термоупругости возникнет волна напряжений, которая будет распространяться перед зоной прогрева. В настоящей работе считается, что время протекания реакции значительно больше времени распространения упругих волн в образце, поэтому рассматривается квазистатическая задача.

Целью работы является теоретическое исследование влияния условий внешнего квазистатического нагружения и связанности тепловых, концентрационных и механических полей на режимы превращения и эволюцию компонент тензоров напряжений и деформаций.

**1. Физическая постановка задачи.** Предположим, что образец изготовлен из реакционноспособного вещества и имеет форму тонкой пластины длиной  $L_x$ , шириной  $L_y$  и толщиной  $L_z$  ( $L_z \ll L_x$ ,  $L_z \ll L_y$ );  $x$ ,  $y$ ,  $z$  — оси координат (оси  $x$ ,  $y$  расположены в плоскости пластины, ось  $z$  направлена по нормали к ее срединной поверхности). В направлении оси  $x$  в пластине происходит химическая реакция или ФП, которые могут быть инициированы различными способами. Считается, что температура плавления не достигается и реакция происходит в твердой фазе. Кроме того, предполагается, что экзотермическая химическая реакция может быть описана простой суммарной схемой  $A \rightarrow B$ . Поскольку скорость распространения механических возмущений, как правило, значительно больше скорости распространения твердофазной химической реакции, силами инерции в первом приближении пренебрегается. Теплообмен с окружающей средой не учитывается. Рассматривается несколько вариантов условий для напряжений и перемещений на поверхностях пластины: жесткая заделка по всему контуру, одноосное растяжение, сдвиг.

**2. Уравнения температурной составляющей задачи.** Задача о распространении твердофазной химической реакции включает уравнения теплопроводности, химической ки-

нетики и краевые условия:

$$\begin{aligned} c\rho \frac{\partial T}{\partial t} &= \lambda_T \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + Q \frac{\partial Y}{\partial t}, \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= \varphi(Y, T), \\ t = 0: \quad T &= T_0, \quad Y = 0, \\ x = 0: \quad \frac{\partial T}{\partial x} &= q_0, \quad x = L_x: \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \\ y = 0: \quad \frac{\partial T}{\partial y} &= 0, \quad y = L_y: \quad \frac{\partial T}{\partial y} = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $c$  — теплоемкость;  $\rho$  — плотность;  $T$  — температура;  $t$  — время;  $Y$  — степень превращения вещества в ходе химической реакции;  $x, y$  — координаты;  $\lambda_T$  — теплопроводность;  $Q$  — коэффициент, обусловленный выделением тепла при химической реакции;  $q_0$  — плотность теплового потока;  $\varphi(Y, T)$  — кинетическая функция.

При учете связанного характера тепловых и механических процессов [7] в правой части (1) появляется дополнительное слагаемое  $-3KT\alpha_T \partial \varepsilon_{kk} / \partial t$  ( $K$  — модуль всестороннего сжатия;  $\varepsilon_{kk} = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$  — первый инвариант тензора деформаций;  $\alpha_T$  — температурный коэффициент объемного расширения).

В соответствии с [8] химическую реакцию можно инициировать двумя основными способами: изменить внутреннюю энергию (температуру) или совершить работу. С учетом этих факторов получаем функцию химического тепловыделения вида

$$\varphi(Y, T) = k_0(1 - Y) \exp \left( - \frac{E_a - k_\sigma \Pi}{RT} \right),$$

где  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель;  $E_a$  — энергия активации химической реакции;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $k_\sigma$  — коэффициент чувствительности скорости реакции к работе напряжений;  $\Pi = - \sum_{i,j=x,y,z} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}$  — работа напряжений;  $\sigma_{ij}$  —

компоненты тензора напряжений.

В приведенной выше формуле учтены два механизма инициирования реакции. При этом энергия активации не изменяется. Величина  $k_\sigma \varepsilon_{kk}$ , по-видимому, зависит от активационного объема, измеряемого экспериментально. Так, если рассматриваемое тело находится в условиях всестороннего сжатия или растяжения, т. е. тензор напряжений является шаровым, то можно записать

$$\Pi = -(\sigma_{xx} \varepsilon_{xx} + \sigma_{yy} \varepsilon_{yy} + \sigma_{zz} \varepsilon_{zz}) = -\sigma \varepsilon_{kk} = (P/3) \varepsilon_{kk}.$$

В этом случае коэффициент  $k_\sigma$  непосредственно зависит от активационного объема:  $k_\sigma \varepsilon_{kk} = V = \Delta \gamma_m$  ( $\Delta \gamma_m$  — изменение локального молярного объема). В случае сложного напряженного состояния явно выделить в выражении  $k_\sigma \Pi$  активационный объем не удается.

В безразмерных переменных

$$\theta = \frac{T - T_0}{T_* - T_0}, \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad \xi = \frac{x}{x_*}, \quad \eta = \frac{y}{y_*}, \quad e_{ij} = \frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_*}, \quad s_{ij} = \frac{\sigma_{ij}}{\sigma_*}, \quad \bar{\Pi} = \frac{\Pi}{\sigma_* \varepsilon_*},$$

где

$$T_* = T_0 + \frac{Q}{c\rho}, \quad t_* = \frac{c\rho RT_*^2}{EQk_0} \exp \left( \frac{E_a}{RT_*} \right),$$

$$\varepsilon_* = 3\alpha_T(T_* - T_0), \quad \sigma_* = 3K\alpha_T(T_* - T_0), \quad x_* = y_* = \sqrt{\lambda t_* / (c\rho)},$$

тепловая составляющая задачи принимает вид

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \eta^2} + \frac{\partial Y}{\partial \tau} - \delta(\theta + \sigma_T) \frac{\partial e_{kk}}{\partial \tau}; \quad (2)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial \tau} = \frac{1}{\theta_0} (1 - Y) \exp \left( \frac{\theta - 1 + \delta A(\sigma_T + 1) \bar{\Pi}}{\beta(\theta + \sigma_T)} \right); \quad (3)$$

$$\tau = 0: \quad \theta = 0, \quad Y = 0,$$

$$\xi = 0: \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \bar{q}_0, \quad \xi = L_\xi: \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0,$$

$$\eta = 0: \quad \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = 0, \quad \eta = L_\eta: \quad \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = 0.$$

В задачу входят следующие безразмерные параметры:

$$\delta = \frac{3K\alpha_T^2(T_* - T_0)}{c\rho}, \quad \sigma_T = \frac{T_0}{T_* - T_0}, \quad \theta_0 = \frac{1}{\beta(\theta + \sigma_T)}, \quad A = \frac{k_\sigma Q}{E_a},$$

$$\beta = \frac{RT_*}{E_a}, \quad \bar{q}_0 = \frac{q_0 x_*}{\lambda_T(T_* - T_0)}, \quad L_\xi = \frac{L_x}{x_*}, \quad L_\eta = \frac{L_y}{y_*}.$$

Все параметры имеют четкий физический смысл:  $\delta$  — коэффициент связанности полей деформаций и температуры;  $\sigma_T$  — отношение начальной температуры к температуре нагрева;  $\theta_0$  — температурный напор (число Зельдовича);  $A$  — коэффициент чувствительности скорости химической реакции к работе напряжений;  $\beta$  — малый параметр теории горения, характеризующий чувствительность скорости химической реакции к температуре;  $\bar{q}_0$  — интенсивность внешнего теплового потока;  $L_\xi$  — безразмерная длина пластины;  $L_\eta$  — безразмерная ширина пластины.

Для того чтобы найти  $e_{kk}$  и  $\bar{\Pi}$ , требуется решить задачу о механическом равновесии.

**3. Уравнения задачи о механическом равновесии.** С учетом малости толщины пластины  $L_z$  по сравнению с ее длиной  $L_x$  и шириной  $L_y$  будем рассматривать задачу в приближении обобщенного плоского напряженного состояния [9, 10]. В этом случае система уравнений равновесия в напряжениях имеет вид

$$\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} = 0. \quad (4)$$

Компоненты тензоров напряжений и деформаций, отличные от нуля, связаны обобщенными соотношениями Дюамеля — Неймана

$$\sigma_{xx} = \frac{E}{1 - \mu^2} \left( \varepsilon_{xx} + \mu \varepsilon_{yy} - \frac{1 + \mu}{3} \omega \right),$$

$$\sigma_{yy} = \frac{E}{1 - \mu^2} \left( \varepsilon_{yy} + \mu \varepsilon_{xx} - \frac{1 + \mu}{3} \omega \right), \quad (5)$$

$$\sigma_{xy} = \frac{E}{2(1 + \mu)} \varepsilon_{xy},$$

где  $\omega = 3[\alpha_T(T - T_0) + (\alpha_p - \alpha_r)Y]$  — функция объемного расширения;  $\alpha_p - \alpha_r$  — коэффициент, учитывающий изменение объема вследствие различия конечной и начальной фаз;  $E$  — модуль упругости;  $\mu$  — коэффициент Пуассона.

Дальнейшая конкретизация задачи зависит от граничных условий.

3.1. *Жесткая заделка по всему контуру.* В случае если заданы условия закрепления поверхностей, задачу удобнее записать в перемещениях [9]. Подставляя (5) в (4) и используя соотношения Коши

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \varepsilon_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}, \quad \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y},$$

получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{1-\mu}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{1+\mu}{2} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} - \frac{1+\mu}{3} \frac{\partial \omega}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{1-\mu}{2} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{1+\mu}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} - \frac{1+\mu}{3} \frac{\partial \omega}{\partial y} &= 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Граничные условия примем в виде

$$\begin{aligned} x = 0, \quad x = L_x: \quad u = 0, \quad v = 0, \\ y = 0, \quad y = L_y: \quad u = 0, \quad v = 0, \end{aligned}$$

что соответствует жесткой фиксации всех поверхностей.

В безразмерных переменных

$$\bar{u} = \frac{u}{u_*}, \quad \bar{v} = \frac{v}{v_*}, \quad \xi, \quad \eta, \quad \bar{\omega} = \frac{\omega}{\omega_*}$$

( $u_* = v_* = \omega_* x_*$ ,  $\omega_* = 3\alpha_T(T_* - T_0)$  — характерные масштабы) задача (6) записывается в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \xi^2} + \frac{1-\mu}{2} \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \eta^2} + \frac{1+\mu}{2} \frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial \xi \partial \eta} - \frac{1+\mu}{3} \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial \xi} &= 0, \\ \frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial \eta^2} + \frac{1-\mu}{2} \frac{\partial^2 \bar{v}}{\partial \xi^2} + \frac{1+\mu}{2} \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial \xi \partial \eta} - \frac{1+\mu}{3} \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial \eta} &= 0, \end{aligned} \quad (7)$$

а граничные условия — в виде

$$\begin{aligned} \xi = 0, \quad \xi = L_\xi: \quad \bar{u} = 0, \quad \bar{v} = 0, \\ \eta = 0, \quad \eta = L_\eta: \quad \bar{u} = 0, \quad \bar{v} = 0. \end{aligned}$$

Здесь  $\bar{\omega} = \theta + gY$ ;  $g = (\alpha_p - \alpha_r)/[\alpha_T(T_* - T_0)]$ .

3.2. *Одноосное растяжение.* Предполагается, что к торцам пластины ( $x = 0$ ,  $x = L_x$ ) приложено равномерно распределенное по ширине  $L_y$  усилие  $\sigma_{xx} = P$ . Грани пластины  $y = 0$  и  $y = L_y$  свободны от нагрузок.

Поскольку граничные условия заданы в напряжениях, при постановке задачи целесообразно вернуться от перемещений к напряжениям. Дифференцируя первое уравнение равновесия в (4) по  $x$ , а второе — по  $y$ , находим

$$\frac{\partial^2 \sigma_{xy}}{\partial x \partial y} = -\frac{\partial^2 \sigma_{xx}}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial^2 \sigma_{xy}}{\partial x \partial y} = -\frac{\partial^2 \sigma_{yy}}{\partial y^2}. \quad (8)$$

Выразив в соотношениях Дюамеля — Неймана (5) деформации через перемещения, из (8) и уравнения совместности деформаций получаем

$$\Delta \sigma_{kk} = -(E/3) \Delta \omega.$$

Вычитая второе уравнение в (8) из первого и добавляя к обеим частям уравнения  $\partial^2 \sigma_{yy}/\partial x^2$ , имеем равенство

$$\Delta \sigma_{yy} = \frac{\partial^2 \sigma_{kk}}{\partial x^2}.$$

Дифференцируя первое уравнение равновесия в (4) по  $y$ , а второе — по  $x$  и складывая их, находим

$$\Delta\sigma_{xy} = -\frac{\partial^2\sigma_{kk}}{\partial x\partial y}.$$

Переходя к безразмерным переменным  $s_{ij}$ ,  $e_{ij}$ ,  $\xi$ ,  $\eta$ , получаем систему уравнений

$$\Delta s_{kk} = -\frac{E}{3K}\Delta\bar{\omega}, \quad \Delta s_{yy} = \frac{\partial^2 s_{kk}}{\partial \xi^2}, \quad \Delta s_{xy} = -\frac{\partial^2 s_{kk}}{\partial \xi\partial \eta} \quad (9)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} \xi = 0, \quad \xi = L_\xi: & \quad s_{kk} = \bar{P}, \quad s_{yy} = 0, \quad s_{xy} = 0, \\ \eta = 0, \quad \eta = L_\eta: & \quad s_{kk} = 0, \quad s_{yy} = 0, \quad s_{xy} = 0, \end{aligned}$$

где  $\bar{P} = P/[3K\alpha_T(T_* - T_0)]$ .

**3.3. Сдвиг.** Следует отметить, что даже если к пластине приложены усилия, обеспечивающие в отсутствие превращения чистый сдвиг, то в случае, когда  $\delta \neq 0$ , при любом внешнем нагружении чистый сдвиг невозможен. Считаем, что к торцам пластины приложены два усилия:  $\sigma_{xx} = P_1$  при  $x = 0$ ,  $x = L_x$  и  $\sigma_{yy} = P_2$  при  $y = 0$ ,  $y = L_y$ , причем результирующая этих усилий направлена вдоль диагонали пластины. В задаче теории упругости это возможно при  $P_1 = P \cos \alpha$ ,  $P_2 = P \sin \alpha$  ( $\operatorname{tg} \alpha = L_x/L_y$ ). При наличии температурных и концентрационных напряжений в связанной модели появляются особенности.

В случае сдвига используется система (9) с граничными условиями

$$\begin{aligned} \xi = 0, \quad \xi = L_\xi: & \quad s_{kk} = \bar{P}_1, \quad s_{yy} = 0, \quad s_{xy} = 0, \\ \eta = 0, \quad \eta = L_\eta: & \quad s_{kk} = \bar{P}_2, \quad s_{yy} = \bar{P}_2, \quad s_{xy} = 0. \end{aligned}$$

**4. Алгоритм численного исследования и тестирование программы.** Задача решалась численно. При решении уравнений (7), (9) использовался метод последовательной верхней релаксации (метод Янга). При этом конечно-разностная схема для уравнения Пуассона

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = \varphi(\xi, \eta)$$

представляется в виде [11]

$$F_{i,j}^{k+1} = F_{i,j}^k + \frac{W_0}{2(1+\gamma^2)} [F_{i+1,j}^k + F_{i-1,j}^{k+1} + \gamma^2 F_{i,j+1}^k + \gamma^2 F_{i,j-1}^{k+1} - \Delta\xi^2 \varphi_{i,j} - 2(1+\gamma^2)F_{i,j}^k],$$

где  $k$  — номер итерации;  $W_0$  — параметр релаксации;  $\gamma = \Delta\xi/\Delta\eta$ .

Для задачи Дирихле в прямоугольной области размером  $N \Delta\xi \times M \Delta\eta$  параметр релаксации имеет вид

$$W_0 = 2(1 - \sqrt{1 - \zeta})/\zeta,$$

где

$$\zeta = [(\cos(\pi/N) + \gamma^2 \cos(\pi/M))/(1 + \gamma^2)]^2.$$

Итерационный процесс продолжается до тех пор, пока не будет выполнено условие  $|1 - F_{i,j}^{k+1}/F_{i,j}^k| < 10^{-3}$ .

При решении уравнения теплопроводности (2) использовалась схема переменных направлений [12], которая для уравнения

$$\frac{\partial F}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} + \varphi(\xi, \eta)$$

принимает следующий вид:

$$\frac{F_{i,j}^{n+1/2} - F_{i,j}^n}{\Delta\tau/2} = \frac{F_{i+1,j}^{n+1/2} - 2F_{i,j}^{n+1/2} + F_{i-1,j}^{n+1/2}}{\Delta\xi^2} + \frac{F_{i,j+1}^n - 2F_{i,j}^n + F_{i,j-1}^n}{\Delta\eta^2} + \varphi_{i,j}^n,$$

$$\frac{F_{i,j}^{n+1} - F_{i,j}^{n+1/2}}{\Delta\tau/2} = \frac{F_{i+1,j}^{n+1/2} - 2F_{i,j}^{n+1/2} + F_{i-1,j}^{n+1/2}}{\Delta\xi^2} + \frac{F_{i,j+1}^{n+1} - 2F_{i,j}^{n+1} + F_{i,j-1}^{n+1}}{\Delta\eta^2} + \varphi_{i,j}^n.$$

Здесь  $n$  — номер временного слоя. Для решения полученной системы конечно-разностных уравнений использовался метод прогонки вдоль осей  $\xi$  и  $\eta$ .

При решении уравнения (3) использована явно-неявная разностная схема

$$\frac{Y_{i,j}^{n+1} - Y_{i,j}^n}{\Delta\tau} = \frac{1}{\theta_0} (1 - Y_{i,j}^{n+1}) \exp\left(\frac{\theta_{i,j}^n - 1 - \delta A(\sigma_T + 1)(s_{xx}e_{xx} + s_{yy}e_{yy})_{i,j}^n}{\beta(\theta_{i,j}^n + \sigma_T)}\right).$$

Для исследования сеточной сходимости вычислялось значение температуры в точке пластины  $\xi = L_\xi/2$ ,  $\eta = L_\eta/2$  в момент времени  $\tau = 30$  при различных шагах по времени и пространству. Поскольку при значениях шагов по пространству  $h_\xi \leq 0,05$ ,  $h_\eta \leq 0,05$ , шага по времени  $\Delta\tau \leq 0,1$  значения расчетных величин различаются менее чем на 1 %, указанные значения шагов использовались при численном исследовании.

Расчеты проводились для пластины размером  $10 \times 10$  см. Оценки определяющих параметров системы получены с использованием данных [13] для системы Ti-Ni:  $\rho = 6450$  кг/м<sup>3</sup>,  $c = 490$  Дж/(кг/К),  $\lambda_T = 50$  Вт/(м·К),  $K = 92$  ГПа,  $E = 66$  ГПа,  $\alpha_T = 1,7 \cdot 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>,  $Q = 3,8 \cdot 10^9$  Дж/м<sup>3</sup>,  $E_a = 10^5$  Дж/моль,  $k_0 = 10^3$  с<sup>-1</sup>,  $T_0 = 273$  К,  $q_0 = 3,5 \cdot 10^6$  Дж/(м<sup>2</sup>·с),  $k_\sigma = 6 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/моль. В диапазоне значений  $T_* = 900 \div 1200$  °С получаем  $0,23 < \sigma_T < 0,30$ ,  $0,09 < \beta < 0,12$ . Значение коэффициента чувствительности скорости химической реакции к работе напряжений также зависит от свойств вещества и должно определяться экспериментально или на основе данных об изменении активационного объема. Для оценки области изменения коэффициента связанности проведено несколько расчетов для различных материалов (см. таблицу).

За исключением случаев, оговоренных особо, расчеты выполнялись при следующих значениях определяющих параметров:  $\sigma_T = 0,25$ ,  $\beta = 0,1$ ,  $L_\xi = L_\eta = 15$ ,  $\delta = 0,03$ ,  $A = 20$ ,  $g = 0,5$ ,  $\bar{P} = 1$ ,  $\bar{q}_0 = 0,5$ . При параметрическом исследовании значения величин  $A$ ,  $\delta$ ,  $g$ ,  $\bar{P}$  менялись в широких диапазонах:  $A = 0 \div 20$ ,  $\delta = 0 \div 0,06$ ,  $g = -1,5 \div 1,5$ ,  $\bar{P} = 0 \div 2$ .

Программа, составленная для расчетов, была тщательно протестирована на следующих задачах:

1. Проведен расчет в случае отсутствия химической реакции и нагружения при  $\delta = 0$  и  $L_\xi \rightarrow \infty$ . В этом случае задача теплопроводности имеет точное аналитическое решение

$$\theta(\xi, \eta, \tau) = 2\bar{q}_0 \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4\tau}\right) - \bar{q}_0 \xi \operatorname{erfc}\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\tau}}\right),$$

которое воспроизводилось численно с погрешностью не более 1 %.

Оценки коэффициента связанности для различных материалов при  $T_0 = 273$  К

Материал	$c$ , Дж/(кг/К)	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_*$ , К	$K$ , ГПа	$\alpha_T \cdot 10^5$ , К <sup>-1</sup>	$\delta$
Железо	640	7870	1183	152	1,17	0,010
Ст.3	460	7850	1020 ÷ 1120	224	1,14	0,020
Полистирол	440	1050	366	1,0 ÷ 3,3	6,00 ÷ 9,50	0,002 ÷ 0,020
Эпоксидная смола	800	1200	453	42	5,50	0,070

2. Проведены вычисления в случае, когда температура не изменяется и отсутствуют химические реакции. В условиях одноосного нагружения напряжения ( $s_{kk} = \bar{P}$ ) достигают максимальных значений на нагружаемых поверхностях и уменьшаются по мере продвижения вглубь пластины. Поле напряжений симметрично относительно прямой  $\eta = L_\eta/2$ . В условиях чистого сдвига первый инвариант тензора напряжений  $s_{kk}$  принимает постоянное значение во всей области, равное  $\bar{P}$ .

3. Проведены вычисления в условиях, когда химическая реакция отсутствует. Если  $\omega = 0$ , то распределение компонент тензоров напряжений и деформаций определяется только внешней нагрузкой. Если  $\omega \neq 0$ , то поле температур оказывает влияние на возникающие напряжения и деформации. Выполнен ряд тестовых расчетов для двух профилей температуры: симметричного относительно прямых  $\xi = L_\xi/2$ ,  $\eta = L_\eta/2$  и соответствующего постоянному значению температуры во всей области. Расчетные поля напряжений и деформаций соответствовали характеру температурного поля.

**5. Анализ результатов.** Как правило, при исследовании экзотермических превращений в твердой фазе о режиме процесса можно судить по поведению температуры в выбранной точке поверхности. На рис. 1, *a* приведена зависимость температуры от времени в точке  $\xi = 0$ ,  $\eta = 0$ . Если скорость реакции не зависит от работы напряжений (кривая 1), то на кривой можно выделить время “зажигания” (время начала превращения)  $\tau_i^0$ , которое в данном случае слабо зависит от  $\delta$ ,  $\beta$ ,  $\sigma_T$  и уменьшается с ростом  $\bar{q}_0$ . Аналогичная зависимость имеет место и для максимальной температуры. При  $A \neq 0$  время начала превращения на температурной кривой четко выделить не удастся. По-видимому, приложенная нагрузка препятствует быстрому росту температуры, а следовательно, и степени превращения при инициировании реакции, что приводит к затягиванию процесса во вре-

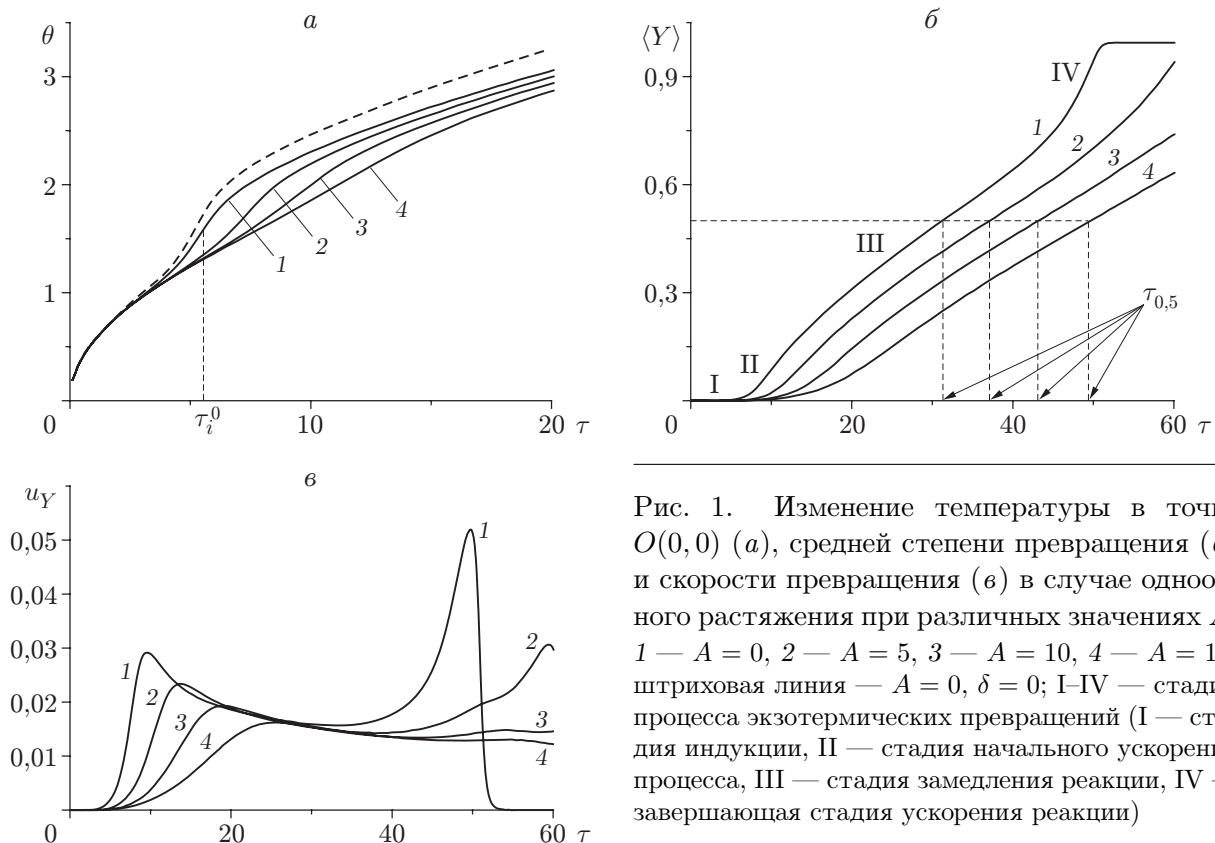


Рис. 1. Изменение температуры в точке  $O(0, 0)$  (а), средней степени превращения (б) и скорости превращения (в) в случае одноосного растяжения при различных значениях  $A$ : 1 —  $A = 0$ , 2 —  $A = 5$ , 3 —  $A = 10$ , 4 —  $A = 15$ ; штриховая линия —  $A = 0$ ,  $\delta = 0$ ; I-IV — стадии процесса экзотермических превращений (I — стадия индукции, II — стадия начального ускорения процесса, III — стадия замедления реакции, IV — завершающая стадия ускорения реакции)



мени. Поэтому при анализе экзотермических превращений была выбрана интегральная характеристика

$$\langle Y \rangle = \frac{1}{L_\xi L_\eta} \int_0^{L_\xi} \int_0^{L_\eta} Y d\xi d\eta.$$

Типичные кривые зависимости  $\langle Y \rangle(\tau)$  показаны на рис. 1, б для случая одноосного растяжения. На кривых можно выделить период индукции (стадия I), в течение которого степень превращения очень мала, стадию начального ускорения процесса (стадия II), стадию замедления (стадия III) и завершающую стадию ускорения реакции (стадия IV). Поскольку приложенная нагрузка препятствует протеканию реакции, в момент иницирования превращения реагент оказывается более нагретым, чем в ненагруженном состоянии. Поэтому после резкого ускорения реакции наступает режим распространения превращения в веществе только за счет выделившегося тепла, и скорость реакции уменьшается. На завершающей стадии реакция ускоряется за счет того, что в области, соответствующей большим значениям  $\xi$ , к тому моменту, когда превращение достигнет реагента, он оказывается уже прогретым. Этот вывод следует из анализа изолиний  $\theta$  и  $Y$  в различные моменты времени (на рис. 1 не представлены).

Стадийность процесса превращения подтверждает рис. 1, в, на котором приведена зависимость скорости распространения реакции от времени, определенная с помощью кривых  $\langle Y \rangle(\tau)$ :

$$\bar{u}_Y = \frac{d}{d\tau} \langle Y \rangle.$$

При проведении практических исследований большое значение имеет такая характеристика, как время полупревращения  $\tau_{0,5}$ , которое нетрудно определить с помощью кривых  $\langle Y \rangle(\tau)$  (см. рис. 1, б). Установлено, что коэффициент чувствительности скорости реакции к работе напряжений  $A$  оказывает наиболее существенное влияние на время полупревращения и другие характеристики процесса, если реакция осуществляется в условиях растяжения и чистого сдвига. В случае жесткого защемления поверхностей в отсутствие внешнего нагружения варьирование  $A$  не приводит к значительному изменению температуры поверхности и характеристики  $\langle Y \rangle$ .

Обнаружено, что с увеличением параметра  $g$  в диапазоне значений  $g = -1,5 \div 1,5$  время полупревращения линейно возрастает в диапазоне  $\tau_{0,5} = 32 \div 40$ . При увеличении интенсивности внешней нагрузки имеет место нелинейный рост  $\tau_{0,5}$ .

Режимы превращения непосредственно зависят от вида напряженно-деформированного состояния (рис. 2–5).

Изолинии степени превращения на рис. 2 дают представление о положении фронта реакции при  $\tau = 15$ . Видно, что в случае жесткой заделки пластины к указанному моменту времени фронт химической реакции продвинулся наиболее существенно.

Различие условий нагружения приводит к тому, что фронт реакции распространяется не в виде полосы, параллельной оси  $\eta$ , а в виде полосы, изогнутой в соответствии с условиями нагружения. Так, в случае одноосного растяжения или жесткой заделки изолинии  $Y(\varepsilon, \eta)$  симметричны относительно прямой  $\eta = L_\eta/2$  (см. рис. 2, а, в). При более сложном нагружении (сдвиге) симметрия нарушается (см. рис. 2, б). Эти выводы справедливы для всех компонент тензоров напряжений и деформаций.

При  $\xi \approx 5$  искривление изолиний  $s_{xx}$  в случае одноосного растяжения (см. рис. 3) и  $s_{yy}$  в случае сдвига (см. рис. 4) обусловлено наличием в этой зоне интенсивных химических превращений. Если к пластине не приложена внешняя нагрузка, то изолинии слабо

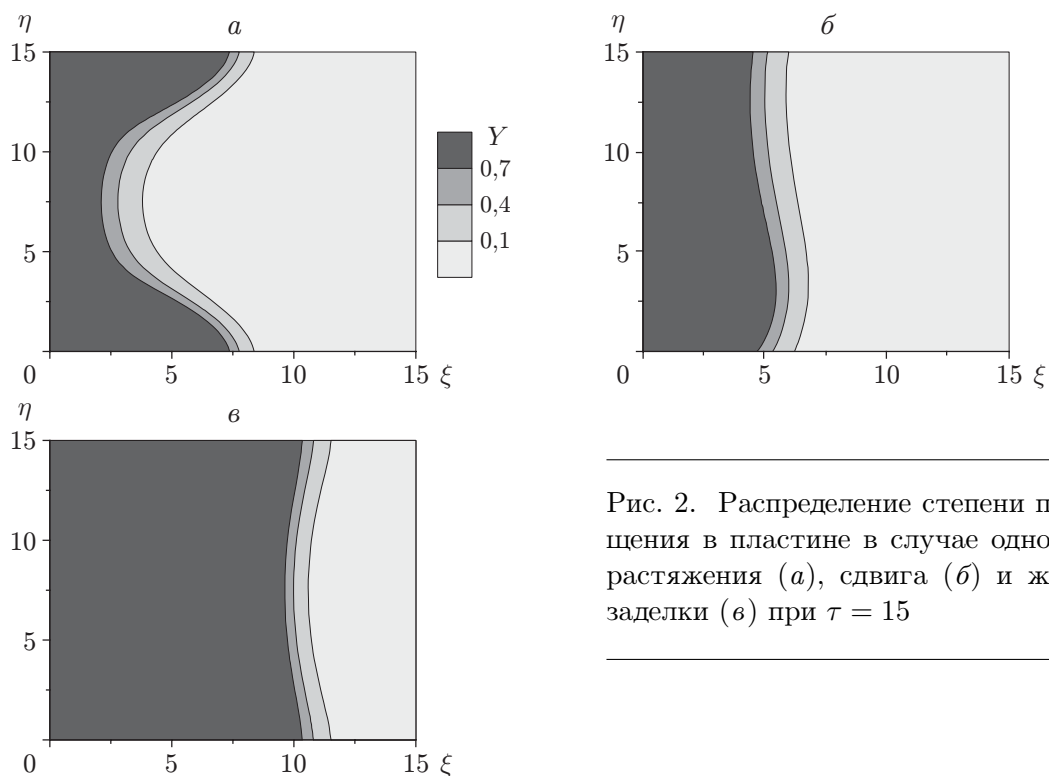


Рис. 2. Распределение степени превращения в пластине в случае одноосного растяжения (*a*), сдвига (*б*) и жесткой заделки (*в*) при  $\tau = 15$

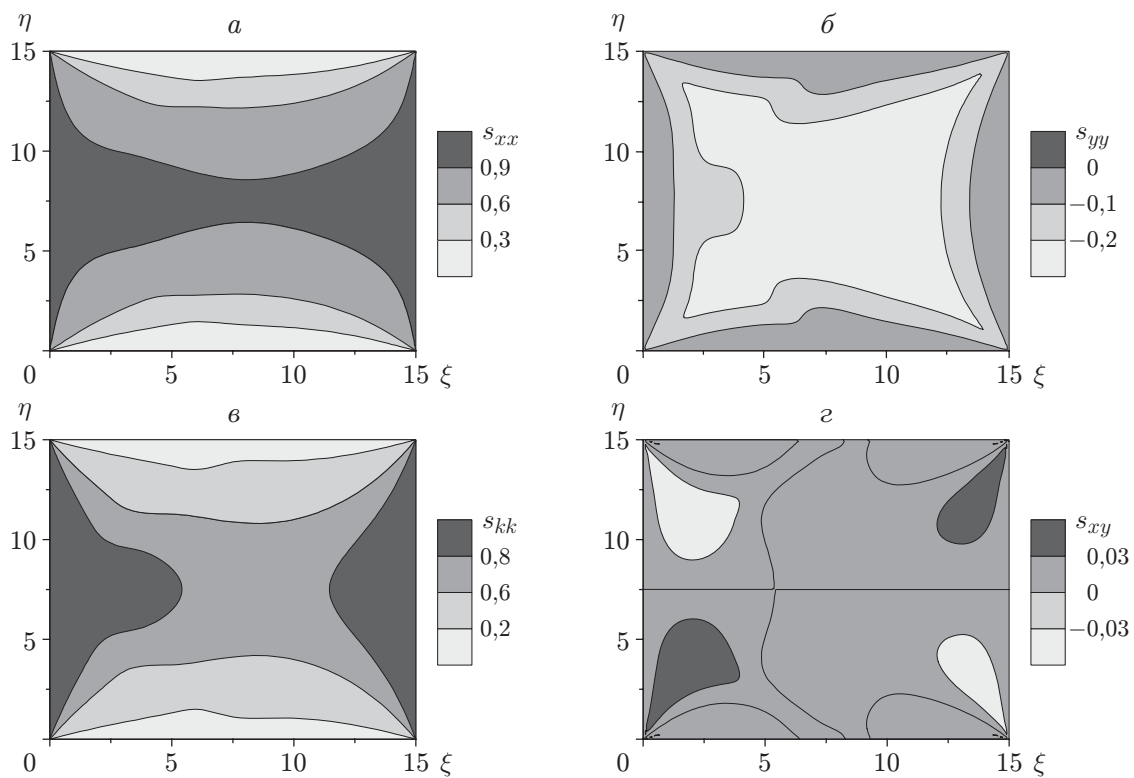


Рис. 3. Распределение компонент тензоров напряжений  $s_{xx}$  (*a*),  $s_{yy}$  (*б*),  $s_{kk}$  (*в*),  $s_{xy}$  (*г*) в пластине в случае одноосного растяжения при  $\tau = 15$

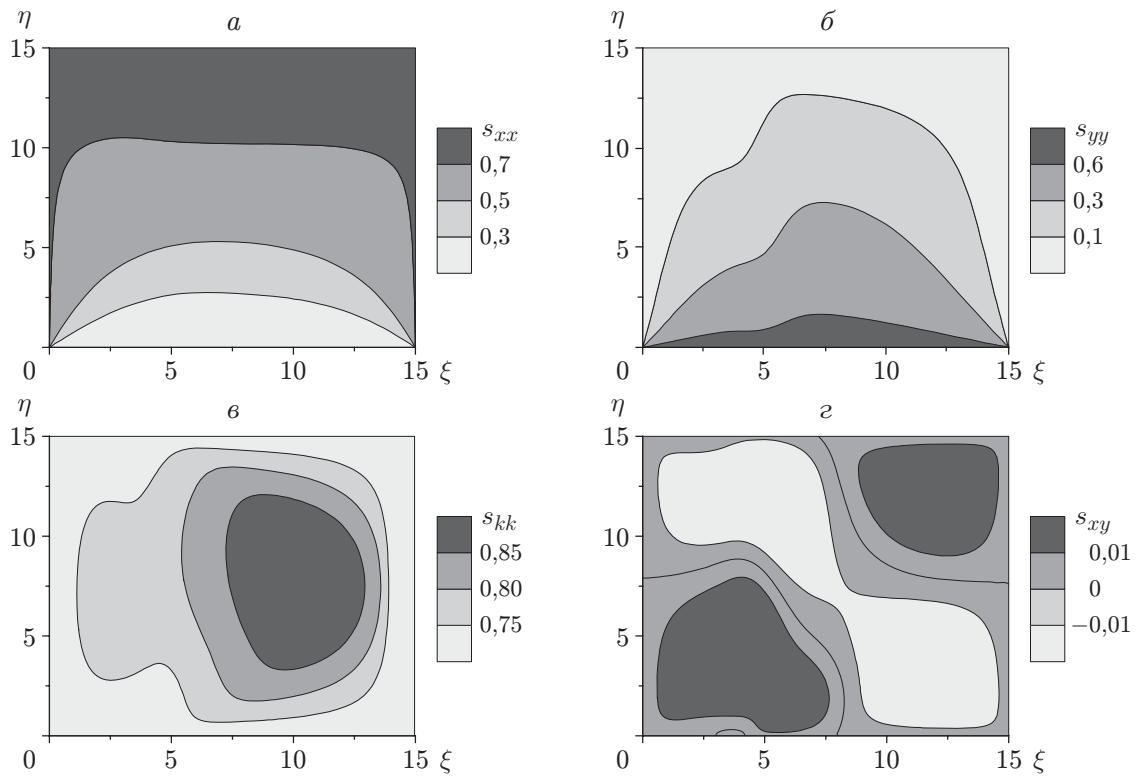


Рис. 4. Распределение компонент тензоров напряжений  $s_{xx}$  (а),  $s_{yy}$  (б),  $s_{kk}$  (в),  $s_{xy}$  (г) в пластине в случае сдвига при  $\tau = 15$

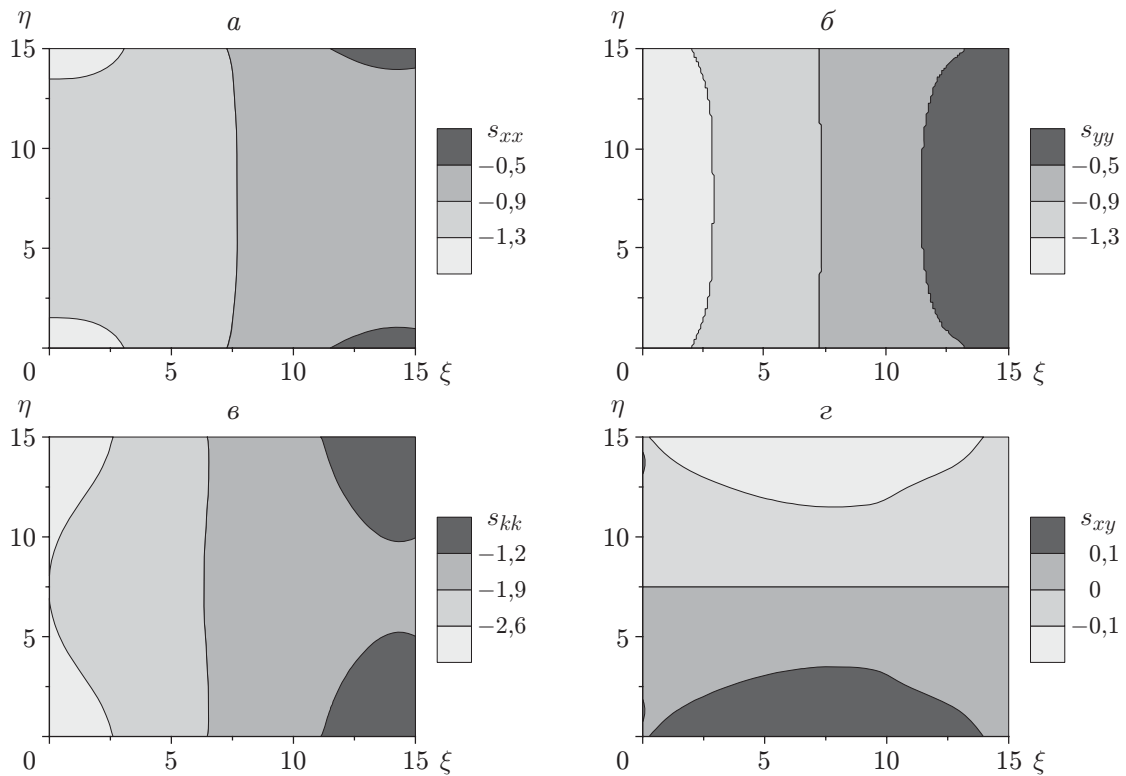


Рис. 5. Распределение компонент тензоров напряжений  $s_{xx}$  (а),  $s_{yy}$  (б),  $s_{kk}$  (в),  $s_{xy}$  (г) в пластине в случае жесткой заделки при  $\tau = 15$

искривлены (см. рис. 5). Иными словами, приложенная нагрузка оказывает существенное влияние на напряженно-деформированное состояние в области интенсивных химических превращений. Напряжения, вызванные большими градиентами температуры и изменением свойств вещества в ходе реакции, сравнимы по величине с внешней нагрузкой. Этот вывод следует из результатов сравнения напряжений, возникающих в случаях одноосного растяжения и жесткой заделки. В последнем случае в отсутствие внешней нагрузки температурные и концентрационные напряжения по абсолютной величине превышают напряжения, возникающие как в условиях одноосного растяжения, так и в условиях сдвига.

При сдвиге максимальные значения растягивающих напряжений локализуются в средней части пластины (см. рис. 4), при одноосном растяжении — вблизи нагружаемых поверхностей (см. рис. 3). В случае жесткой заделки при малых значениях  $\xi$  в углах пластины возникают сжимающие напряжения (см. рис. 5).

Основное влияние на поле деформаций оказывает химическая реакция. Так, в отсутствие реакции в условиях одноосного растяжения наибольшие деформации, как и напряжения, должны возникать вблизи нагружаемых поверхностей  $\xi \approx 0$ ,  $\xi \approx 15$ . Однако из расчетов следует, что основной вклад в распределение деформаций вносит химическое превращение. С увеличением координаты  $\xi$  значения  $e_{kk}$  в среднем уменьшаются. Аналогичные картины наблюдаются и в остальных рассмотренных случаях.

**Заключение.** В работе предложена двумерная связанная модель, описывающая влияние различных условий нагружения на химические превращения в пластине. Разработан алгоритм численного изучения модели и проведено ее параметрическое исследование; введены параметры, позволяющие судить о стадийности и характере процесса. Установлено, что возникающие в ходе превращения напряжения и деформации играют существенную роль в динамике процесса. Впервые показано влияние вида напряженного состояния на протекание твердофазной химической реакции в пластине.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Болдырев В. В., Чупахин А. П., Сидельников А. А.** Влияние возникающих при твердофазных превращениях механических напряжений на их кинетику. 1. Общий подход // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. № 17, вып. 6. С. 31–38.
2. **Бацанов С. С.** Особенности твердофазных превращений, инициированных ударными волнами // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 7. С. 669–686.
3. **Овчаренко В. Е., Лапшин О. В., Боянгин Е. Н. и др.** Высокотемпературный синтез интерметаллического соединения  $\text{Ni}_3\text{Al}$  под давлением // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2007. № 4. С. 63–69.
4. **Смоляков В. К.** К теории горения безгазовых систем в условиях действия постоянной внешней нагрузки // Физика горения и взрыва. 1989. № 5. С. 69–74.
5. **Князева А. Г.** Введение в локально-равновесную термодинамику физико-химических превращений в деформируемых средах. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1996.
6. **Никитенко Н. Н.** Сопряженные и обратные задачи тепломассопереноса. Киев: Наук. думка, 1988.
7. **Князева А. Г.** Связные уравнения тепломассопереноса в химически реагирующей твердой смеси с учетом деформирования и разрушения // ПМТФ. 1996. Т. 37, № 3. С. 97–108.
8. **Эмануэль Н. М.** Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. М.: Высш. шк., 1984.
9. **Теребушко О. И.** Основы теории упругости и пластичности. М.: Наука, 1984.

10. **Боли Б.** Теория температурных напряжений / Б. Боли, Дж. Уэйнер. М.: Мир, 1964.
11. **Роуч П. Дж.** Вычислительная гидродинамика. М.: Мир, 1980.
12. **Самарский А. А.** Введение в теорию разностных схем. М.: Наука, 1971.
13. **Бабичев А. П.** Физические величины: Справ. / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.

*Поступила в редакцию 11/XI 2009 г.,  
в окончательном варианте — 27/IV 2010 г.*

---