

МОДЕЛЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ СТАЦИОНАРНОГО ФРОНТА ПРЕВРАЩЕНИЯ В ВЯЗКОУПРУГОЙ СРЕДЕ

А. Г. Князева, Е. А. Дюкарев

Томский государственный университет, 634050 Томск

Построена связанная термомеханическая модель распространения стационарной волны химической реакции в конденсированной среде. Напряжения и деформации, возникающие в ходе реакции в результате теплового и «концентрационного» расширения вещества, связаны между собой соотношениями Максвелла для вязкоупругой среды. Выражение для потока тепла взято в форме обобщенного закона Фурье с конечным временем релаксации теплового потока. Показано, что деформирование вещества в зоне реакции может привести к кажущемуся изменению энергии активации, теплового эффекта и других характеристик системы. Обнаружено, что данная модель допускает существование двух различных режимов распространения фронта — дозвукового и сверхзвукового, как и модель, в которой компоненты тензоров напряжений и деформаций связаны соотношениями обобщенного закона Гука.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–4] обнаружено, что связность тепловых и механических процессов является одной из возможных причин неединственности режимов распространения твердофазных превращений. При этом считалось, что компоненты тензоров напряжений σ_{ij} и деформаций ε_{ij} связаны между собой соотношениями

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}(\lambda\varepsilon_{kk} - Kw), \quad (1)$$

где δ_{ij} — символ Кронекера,

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j, \\ 0, & i \neq j, \end{cases}$$

$\varepsilon_{kk} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$ — первый инвариант тензора деформаций (относительное локальное объемное изменение); $K = \lambda + 2\mu/3$ — изотермический модуль всестороннего сжатия, λ , μ — коэффициенты Ламэ (μ соответствует модулю сдвига в теории упругости); w — относительное изменение локального объема, которое было бы возможно при условии $\sigma_{kk} = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} = 0$ вследствие теплового и «концентрационного» расширений (т. е. вследствие изменения температуры и концентраций компонентов реакционной смеси)

$$w = 3 \left[\alpha_T(T - T_0) + \sum_{k=1}^n \alpha_k(N_k - N_{k,0}) \right];$$

T — температура; α_T , α_k — линейные коэффициенты теплового и «концентрационного» расширений; N_k — массовые концентрации реагентов и продуктов, $k = 1, 2, \dots, n$; индекс нуль

относится к начальному состоянию. Коэффициенты α_k определяются аналогично коэффициентам теплового расширения:

$$\alpha_k = \frac{1}{3v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial N_k} \right)_{T, N_{j,j \neq k}}$$

где v — удельный объем смеси, v_0 — удельный объем смеси в исходном состоянии, и могут быть найдены в справочной литературе или рассчитаны по изменениям атомных или молярных объемов веществ в процессе диффузии и химического превращения.

Выражения (1) — одно из обобщений закона Гука или соотношений Дюамеля — Неймана — соответствуют среде с упругими свойствами.

Покажем, что неединственность режимов распространения реакций в твердой фазе может быть установлена и в среде с другими реологическими свойствами.

Так, для описания деформируемой системы, которая может находиться как в расплавленном, так и в твердом состоянии, удобна модель Максвелла вязкоупругой среды [5], допускающая предельный переход как к вязкой жидкости, так и к упругому телу. В обобщении этой модели, аналогичном (1), соотношения между напряжениями и деформациями имеют вид [6, 7]

$$\frac{d\sigma_{ij}}{dt} + \frac{\mu}{\varkappa} \sigma_{ij} = 2\mu \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial t} + \delta_{ij} \left[\frac{d}{dt} (\lambda\varepsilon_{kk} - Kw) + \frac{\mu}{\varkappa} K(\varepsilon_{kk} - w) \right], \quad (2)$$

где κ — сдвиговой коэффициент вязкости, d/dt — в общем случае субстанциональная производная по времени.

Выражения (1), (2) играют роль термических уравнений состояния для среды с химическими превращениями, сопровождающимися выделением или поглощением тепла и изменением концентраций компонентов.

Модели вязкоупругой среды вполне удовлетворяют, например, металлотермические системы, которые в настоящее время вызывают большой интерес в связи с возможностью получения в режиме горения материалов с особыми свойствами. Но ни в одной из известных публикаций математические модели подобных процессов различной степени сложности не учитывают в явном виде связанный характер тепловых, механических и химических явлений.

Известно, что в обычных условиях металлотермические реакции инициируются при температуре $1100 \div 1200$ °С и распространяются с низкой скоростью — порядка миллиметров в секунду [8]. Существуют экспериментальные данные, согласно которым при инициировании в условиях высоких давлений и деформаций, которые можно создать с помощью наковален Бриджмена, такого типа реакции протекают с очень высокими скоростями и сопровождаются образованием ударной волны, приводящей к разрушению наковален и разлету продуктов реакции [9]. Убедительного объяснения этого эффекта автором работы [9] не предложено. Утверждения о безактивационном механизме реакций, якобы возбуждающихся при комнатной температуре, и о переходе механической энергии непосредственно в химическую весьма сомнительны.

Действительно, согласно основам термодинамики [10], воздействовать на реакцию извне можно только через изменение основных термодинамических параметров системы — температуру, давление, объем или энтропию; и только взаимовлияние внутренних физико-химических процессов может привести к эффектам, обнаруженным в [9]. На микроуровне [10, 11] возбуждение химической реакции возможно при постоянном объеме за счет изменения внутренней энергии (мерой которой является температура) и при постоянной температуре вследствие совершения работы по деформированию химических связей (что находит отражение в убыли свободной энергии:

$(df)_T = -\rho^{-1} \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e$, где ρ — плотность смеси, ε_{ij}^e — упругая часть компонентов тензора деформаций [12]). На макроуровне влияние напряжений и деформаций на скорость реакции может проявиться, например, в изменении теплоемкости системы, формально-кинетических параметров и кинетической функции и др.

Проиллюстрируем это с помощью простейшей одномерной модели твердофазного горения, к которой приходим в случае плоского реакционного фронта с симметричным относительно оси Ox распределением температуры и концентраций компонентов, когда справедливы соотношения [6, 13]

$$\begin{aligned} |\varepsilon_{11}| &\gg |\varepsilon_{22}|, & \varepsilon_{22} &= \varepsilon_{33}, \\ |\sigma_{11}| &\leq |\sigma_{22}|, & \sigma_{22} &= \sigma_{33}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$u_1 = u(x, t),$$

где u_1 — компонента вектора перемещений в направлении, противоположном распространению фронта, t — время. Соотношения (3) можно доказать точно на основе задачи о механическом равновесии толстой пластины (незакрепленной и свободной от действия внешних сил), состоящей из слоев реагента (h_1) и продукта (h_2). Если h_1 и h_2 достаточно велики, то $\varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} \rightarrow 0$. Более того, используя метод, изложенный в [6], легко показать, что если такая пластина сжата постоянной силой p , то ее наличие никак не скажется на величине $d\varepsilon_{kk}/dt$, входящей в обобщенное уравнение теплопроводности [7]. Остальные компоненты вектора перемещения и компоненты тензоров напряжений и деформаций равны нулю. Условия (3) имеют место и в динамических задачах теории термо- и массопругости [14, 15].

ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ

Независимо от того, что было причиной относительного изменения локального объема ω (изменение температуры, концентраций компонентов и т. д.), ненулевые компоненты тензоров σ_{ij} , ε_{ij} в модели сплошной среды однозначно связаны с функцией w (уравнения (1) или (2)).

В общем случае нестационарная модель распространения фронта превращения включает уравнения:

- неразрывности

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \operatorname{div} \mathbf{v},$$

- энергии в форме уравнения теплопроводности

$$c_\varepsilon \rho \frac{dT}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{q}_T - \rho T \frac{d}{dt} \left(\varepsilon_{kk} \frac{\partial K w / \rho}{\partial t} \right) - \sum_{k=1}^n g_k \frac{dN_k}{dt},$$

- баланса компонентов

$$\rho \frac{dN_k}{dt} = \sigma_k, \quad k = 1, 2, \dots, n,$$

- движения

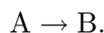
$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \operatorname{div} \sigma,$$

а также

- граничные условия в области реагентов ($x \rightarrow -\infty$) и в области продуктов ($x \rightarrow +\infty$),
- условия, определяющие начальное состояние.

В представленной системе уравнений использованы следующие обозначения: \mathbf{q}_T — вектор плотности теплового потока; \mathbf{v} — вектор скорости, $v_i = \partial u_i / \partial t$; u_i — компоненты вектора перемещений, определяющего деформации $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$; σ_k — суммарные источники и стоки для компонентов; g_k — их химические потенциалы; c_ε — теплоемкость.

В рамках поставленной в работе цели пренебрежем изменением свойств веществ с температурой и опишем все возможные химические превращения суммарной реакционной схемой



Тогда, используя обозначение $y = N_B$ для доли суммарного продукта или степени превращения и закон сохранения массы $N_A + N_B = \text{const}$, запишем

$$\sum_{k=1}^n \alpha_k (N_k - N_{k,0}) = (\alpha_B - \alpha_A) y,$$

$$\sum_{k=1}^n g_k \frac{dN_k}{dt} = -(g_B - g_A) \frac{dy}{dt} = -Q_0 \frac{dy}{dt},$$

где Q_0 — суммарное тепловыделение (поглощение тепла) в результате реакции; α_B, α_A — коэффициенты «концентрационного» расширения продукта и реагента; g_B, g_A — химические потенциалы продукта и реагента.

Поскольку химические потенциалы индивидуальных веществ зависят от температуры и концентраций компонентов смеси, а также от ε_{kk} (или от σ_{kk}) [6, 7, 14], от этих же величин будут зависеть и тепловые эффекты элементарных стадий.

Химические потенциалы «суммарных» реагента и продукта являются понятиями весьма неопределенными физически. Поэтому считаем, что Q_0 — некоторая средняя величина, характеризующая брутто-реакцию. Далее изменение свойств вещества в ходе превращения (по крайней мере, изменение объема [7, 14]) отражают коэффициенты α_B, α_A , а точнее, их разность.

МАЛЫЕ ДЕФОРМАЦИИ

В случае малых деформаций вполне корректно записать $d/dt \approx \partial/\partial t$ и $v_1 = \partial u_1 / \partial t$, где v_1 — компонента вектора скорости в направлении оси Ox . Тогда уравнение неразрывности нам не потребуется, и единственное для рассматриваемого случая уравнение движения примет вид

$$\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \quad (4)$$

где $u = u_1$. С помощью (2) и определения $\varepsilon_{11} = \varepsilon = \partial u / \partial x$ уравнение (4) может быть представлено в иной форме:

$$(\lambda + 2\mu) \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial t \partial x^2} - K \frac{\partial^3 w}{\partial t \partial x^2} + \frac{\mu K}{\varkappa} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right) =$$

$$= \rho \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial t^3} + \frac{\mu}{\varkappa} \rho \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2}.$$

В системе координат, связанной со стационарным фронтом химической реакции, который движется влево, имеем

$$(1 - M^2) \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial x^3} - h^2 \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} + v_n^{-1} \frac{\mu}{\varkappa} h^2 \left(1 - \frac{M^2}{h^2} \right) \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} -$$

$$- v_n^{-1} \frac{\mu}{\varkappa} h^2 \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = 0, \quad (5)$$

где v_n — скорость реакционного фронта, $M = v_n/c_l$, $h = c_v/c_l$, $c_l = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho}$ и $c_v = \sqrt{K/\rho}$ — продольная и объемная скорости звука невозмущенного вещества.

При условии, что в исходном веществе ($x \rightarrow -\infty$) все возмущения затухают, уравнение (5) легко интегрируется:

$$(1 - M^2) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} - h^2 \frac{\partial w}{\partial x} + v_n^{-1} \frac{\mu}{\varkappa} h^2 \left[\left(1 - \frac{M^2}{h^2}\right) \varepsilon - w \right] = 0. \quad (6)$$

В предельном случае, когда $\varkappa \rightarrow \infty$, получим связь между первым инвариантом тензора деформаций $\varepsilon_{kk} \approx \varepsilon$ и изменением локального объема w в ходе реакции:

$$\varepsilon = h^2 w / (1 - M^2), \quad (7)$$

что, естественно, совпадает с аналогичным соотношением для упругих деформаций [3]. Если $\varkappa \rightarrow 0$, то

$$\varepsilon = \frac{w}{1 - M^2/h^2} = \frac{w}{1 - M_1^2}, \quad (8)$$

что отличается от (7) лишь множителем порядка единицы и определением числа Маха: $M_1 = v_n/c_v$. Это означает, что для описания режимов распространения химических реакций, протекающих в расплаве, вполне пригодна математическая модель, построенная в [1–3], которая и следует из полной системы уравнений.

СТАЦИОНАРНАЯ МОДЕЛЬ

Прежде чем переходить к стационарной модели, покажем, что и в более общем случае нет необходимости использовать уравнение неразрывности в одномерной формулировке. Действительно, так как $\rho = v^{-1}$, то $\varepsilon_{kk} = (v - v_0)/v_0$, и уравнение неразрывности может быть представлено в виде

$$\frac{d\varepsilon_{kk}}{dt} = \frac{v}{v_0} \operatorname{div} \mathbf{v}.$$

В силу того, что $\partial(Kw/\rho)/\partial T = 3K\alpha_T/\rho$, второе слагаемое в правой части уравнения теплопроводности перепишется так:

$$3K\alpha_T T (v/v_0) \operatorname{div} \mathbf{v}.$$

Левые части оставшихся уравнений имеют единообразный вид, например:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T = \frac{\partial T}{\partial t} + v_1 \frac{\partial T}{\partial x},$$

так как другие компоненты вектора скорости, согласно (3), равны нулю.

В системе координат, связанной со стационарным реакционным фронтом, движущимся влево со скоростью v'_n , уравнения одномерной модели принимают вид

$$\rho \left[\frac{\partial v_1}{\partial t} + (v_1 + v'_n) \frac{\partial v_1}{\partial x} \right] = \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x},$$

$$c_\varepsilon \rho \left[\frac{\partial T}{\partial t} + (v_1 + v_n) \frac{\partial T}{\partial x} \right] =$$

$$= -\frac{\partial q_{T,1}}{\partial x} - 3K\alpha_T T \frac{\rho_0}{\rho} \frac{\partial v_1}{\partial x} + Q_0 \sigma_{A \rightarrow B},$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} + (v_1 + v'_n) \frac{\partial y}{\partial x} = \sigma_{A \rightarrow B},$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + (v_1 + v'_n) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = \frac{\rho_0}{\rho} \frac{\partial v_1}{\partial x},$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + (v_1 + v'_n) \frac{\partial}{\partial x} \right] [\sigma_{11} - (\lambda + 2\mu)\varepsilon + Kw] =$$

$$= \frac{\mu}{\varkappa} K(\varepsilon - w) - \frac{\mu}{\varkappa} \sigma_{11},$$

где $q_{T,1}$ — компонента вектора плотности теплового потока \mathbf{q}_T в направлении оси Ox .

Отбрасывая частные производные по времени и принимая за искомую скорость величину $v_n = v_1 + v'_n$, приходим к системе обыкновенных дифференциальных уравнений для ε и σ_{11} :

$$\rho v_n^2 \frac{d\varepsilon}{dx} = \frac{d\sigma_{11}}{dx},$$

$$v_n \frac{d\sigma_{11}}{dx} + \frac{\mu}{\varkappa} \sigma_{11} =$$

$$= v_n \frac{d}{dx} [(\lambda + 2\mu)\varepsilon - Kw] + \frac{\mu}{\varkappa} K(\varepsilon - \mu),$$

из которой легко получается уравнение (6), и к обыкновенным дифференциальным уравнениям теплопроводности и химической кинетики:

$$c_\varepsilon \rho v_n \frac{dT}{dx} = -\frac{dq_T}{dx} - 3K\alpha_T T \cdot v_n \frac{d\varepsilon}{dx} + Q_0 \sigma_{A \rightarrow B}, \quad (9)$$

$$v_n \frac{dy}{dx} = \sigma_{A \rightarrow B}. \quad (10)$$

В эту систему v_1 явно не входит, а качественное изменение плотности вещества в ходе реакции отражает величина ε :

$$\frac{\rho_0}{\rho} \frac{dv_1}{dx} = v_n \frac{d\varepsilon}{dx}$$

— или w , с которой ε однозначно связана зависимостью (6).

Для потока тепла используем, как и в [3], обобщенный закон Фурье:

$$\mathbf{q}_T = -\lambda_T \nabla T - t_r \frac{d\mathbf{q}_T}{dt},$$

где t_r — время релаксации теплового потока, в общем случае — малая величина [16] (для металлических систем $t_r \approx 10^{-9} \div 10^{-12}$ с). Тогда в системе координат, связанной со стационарным реакционным фронтом, имеем

$$q_{T,1} = -\lambda_T \frac{dT}{dx} - t_r v_n \frac{dq_{T,1}}{dx}. \quad (11)$$

Дополним систему уравнений (6), (9)–(11) достаточно стандартными для подобных задач граничными условиями. Полагаем, что в исходном веществе (т. е. в реагентах) все возмущения нулевые:

$$T - T_0 = 0, \quad y = 0, \quad \varepsilon = \frac{d\varepsilon}{dx} = 0, \quad (12)$$

а в продуктах реакции все возмущения затухают и

$$T \rightarrow T_b, \quad y \rightarrow 1, \quad (13)$$

где T_b — температура горения. Примем, что

$$\sigma_{A \rightarrow B} = k_0 \varphi(y) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (14)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, E_a — энергия активации брутто-реакции, R — универсальная газовая постоянная.

Проанализируем уравнение теплопроводности (9) для случая, когда уравнение (6) интегрируется явно. Используя выражения (7) (или (8)), (10) и (11), представим уравнение (9) в виде

$$c_\varepsilon \rho v_n \left\{ 1 + \frac{\delta}{\Delta T_*} \left[T + t_r v_n \frac{dT}{dx} \right] \right\} \frac{dT}{dx} =$$

$$\lambda_T \left\{ 1 - t_r \frac{v_n^2}{\varkappa_T} \left[1 + \frac{T}{\Delta T_*} \delta \right] \right\} \frac{d^2 T}{dx^2} +$$

$$+ Q_0 \left\{ 1 - \frac{\delta g}{\Delta T_*} \left[T + t_r v_n \frac{dT}{dx} \right] \right\} \sigma_{A \rightarrow B} +$$

$$+ Q_0 \left\{ 1 - \frac{T}{\Delta T_*} \delta g \right\} t_r v_n \frac{d\sigma_{A \rightarrow B}}{dx}$$

или

$$c'_\varepsilon \rho v_n \frac{dT}{dx} = \lambda'_T \frac{d^2 T}{dx^2} + Q_0 \sigma'_{A \rightarrow B} + Q_0 W. \quad (15)$$

Здесь

$$W = t_r v_n (1 - gS) \frac{d\sigma_{A \rightarrow B}}{dx} \quad (16)$$

— дополнительное источниковое слагаемое,

$$\lambda'_T = \lambda_T (1 - t_r v_n^2 (1 + S) / \varkappa_T) \quad (17)$$

— обобщенный коэффициент теплопроводности,

$$c'_\varepsilon = c_\varepsilon (1 + F + S) \quad (18)$$

— обобщенная теплоемкость,

$$\sigma'_{A \rightarrow B} = \sigma_{A \rightarrow B} [1 - g(F + S)] \quad (19)$$

— модифицированная функция химического тепловыделения,

$$F = \frac{\delta t_r v_n}{\Delta T_*} \frac{dT}{dx}, \quad S = \frac{\delta T}{\Delta T_*},$$

$$\delta = \frac{\delta_b}{1 - M^2}, \quad \delta_b = \frac{(3\alpha_T K)^2 \Delta T_*}{\lambda + 2\mu} \frac{\Delta T_*}{c_\varepsilon \rho},$$

$$g = \frac{\alpha_B - \alpha_A}{\alpha_T} \frac{c_\varepsilon \rho}{|Q_0|}, \quad \Delta T_* = T_b^0 - T_0,$$

T_b^0 — температура продуктов реакции в тепловой модели твердофазного горения, $T_b^0 = T_0 + |Q_0|/c_\varepsilon \rho$ [17], где не делается различий между теплоемкостями. Можно сказать, что коэффициент g представляет собой отношение «концентрационных» деформаций к тепловым при изменении температуры от T_0 до T_b^0 , а δ_b — отношение термических деформаций $3\alpha_T K \Delta T_*/(\lambda + 2\mu)$, возникающих при нагреве до температуры T_b^0 , к «чисто» механическим деформациям $c_\varepsilon \rho/3\alpha_T K$ при совершении системной работы $c_\varepsilon \rho$.

Далее будем говорить, что если $v_n < c_l$ или, что то же самое, $M < 1$, то фронт реакции распространяется медленно, и, наоборот, если $v_n > c_l$, то фронт распространяется быстро. Аналогичные термины употребляются и в случае вязких напряжений.

Рассмотрим несколько частных случаев.

1. Если $|g| \ll 1$, а величины F и S конечны, то для кинетической функции простейшего типа $\varphi(y) = 1$ функцию скорости химической реакции (19) вполне корректно представить в виде (с той же точностью, с какой выводится уравнение теплопроводности в связанных моделях [7, 14]):

$$\sigma_{A \rightarrow B} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a + \Delta E}{RT}\right), \quad (20)$$

где

$$\Delta E = gRT(F + S) =$$

$$= TRg \frac{\delta_b}{\Delta T_*} \left[T + t_r v_n \frac{dT}{dx} \right] \frac{1}{1 - M^2}. \quad (21)$$

Из (20), (21) следует, что уменьшение энергии активации ($\Delta E < 0$) химической реакции, идущей с уменьшением объема ($g < 0$), возможно,

если фронт распространяется в медленном (дозвуковом) режиме ($M \ll 1$). Если реакция идет с увеличением объема, то выполнение неравенства $\Delta E < 0$ возможно только в сверхзвуковом режиме, если он реализуется. При некотором соотношении параметров задачи во фронте реакции принципиально можно ожидать выполнение равенства $E_a \approx \Delta E$, что не противоречит условию малости слагаемого $g(F + S)$ (см. (21)) и приводит к кажущемуся «безактивационному» механизму инициирования реакции [9, 18].

2. Будем считать малой величиной лишь gF (в силу малости времени релаксации). В этом случае функция скорости химической реакции также представима в виде (20), где

$$\Delta E \approx RTFg = RTg \frac{\delta_b t_r v_n}{\Delta T_*} \frac{dT}{dx} \frac{1}{1 - M^2}. \quad (22)$$

Вместо теплового эффекта реакции Q_0 имеем величину

$$Q'_0 = Q_0 \left(1 - \frac{g}{1 - gF} \frac{\delta_b}{1 - M^2} \frac{T}{\Delta T_*} \right). \quad (23)$$

Здесь также возможны различные ситуации.

Во-первых, экзотермическая реакция может «оказаться» эндотермической ($Q'_0 < 0$), если она идет с расширением объема в дозвуковом режиме, т. е. медленный автоволновой режим распространения может и не реализоваться. Несмотря на это, принципиально возможен сверхзвуковой режим распространения такой реакции при уменьшении активационного барьера (см. (22)). Если $g < 0$, то работа механических сил приводит к увеличению суммарного теплового эффекта реакции в дозвуковом режиме при увеличении активационного барьера. Сверхзвуковой режим в этом случае маловероятен.

Во-вторых, анализ (22), (23) указывает на принципиальную возможность автораспространения с высокой скоростью эндотермической реакции ($Q_0 < 0$), для которой $g < 0$. Энергия активации в этом случае возрастает. Если эндотермическая реакция идет с увеличением объема ($g > 0$), то можно ожидать лишь медленный режим распространения фронта, если выполняется неравенство $Q'_0 > 0$.

3. Не налагая условий на значения параметров, можно говорить о зависимости интегрального теплового эффекта химической реакции от температуры и градиента температуры вследствие влияния механических процессов:

$$Q'_0 = Q_0[1 - g(F + S)] =$$

$$= Q_0 \left[1 - \frac{g\delta_b}{1 - M^2} \frac{1}{\Delta T_*} \left(T + t_r v_n \frac{dT}{dx} \right) \right]. \quad (24)$$

Здесь также можно говорить о различных режимах распространения реакций различных типов (эндо- и экзотермических, с расширением и с уменьшением объема), но без кажущегося изменения активационного барьера.

Таким образом, помимо изменения эффективной теплоемкости и теплопроводности системы, взаимовлияние тепловых и механических процессов может приводить к изменению формально-кинетических параметров химической реакции, если таковые определяются из экспериментальных данных на основе классических представлений о суммарной реакционной схеме.

Заметим, что принципиально возможно появление иных режимов распространения фронта (дозвуковых и сверхзвуковых), связанных с существованием еще одного источника тепловыделения смешанного происхождения. Так, для кинетической функции простейшего типа $\varphi(y) = 1$ имеем

$$W = -k_0 t_r v_n \left(1 - g \frac{\delta_b}{1 - M^2} \frac{T}{\Delta T_*} \right) \times$$

$$\times \frac{E_a}{RT^2} \frac{dT}{dx} \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right). \quad (25)$$

Влияние этого источника также можно трактовать по-разному. Это либо добавка к теплоемкости

$$c''_\varepsilon = c'_\varepsilon + \Delta c_\varepsilon,$$

где

$$\Delta c_\varepsilon = k_0 t_r \left(1 - g \frac{\delta_b}{1 - M^2} \frac{T}{\Delta T_*} \right) \times$$

$$\times \frac{E_a}{RT^2} \frac{Q_0}{\rho} \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right), \quad (26)$$

либо параллельная экзо- или эндотермическая реакция (в зависимости от значения параметров M и g) с той же энергией активации, что и основная, но со сложной зависимостью теплового эффекта или предэкспоненциального множителя от температуры:

$$W = -Q_1 k_0 \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right), \quad (27)$$

$$Q_1 = t_r v_n Q_0 \left(1 - g \frac{\delta_b}{1 - M^2} \frac{T}{\Delta T_*} \right) \frac{E_a}{RT^2} \frac{dT}{dx},$$

либо просто «добавка» к суммарному тепловому эффекту брутто-реакции (24): $Q''_0 = Q'_0 - Q_1$.

Как известно, дополнительные источники тепла любой природы могут быть причиной появления новых режимов распространения реакции [19] и весьма существенны при определении условий устойчивости тех или иных режимов превращения.

ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ В БЕЗРАЗМЕРНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

В широкой области изменения сдвигового коэффициента вязкости \varkappa следует прибегать к решению полной задачи, которая включает уравнения (6), (9)–(11) и условия (12), (13).

В задаче присутствуют несколько характерных времен или скоростей, от взаимоотношения которых и зависит, в каком режиме будет распространяться реакционный фронт. Это — характерная скорость распространения реакции

$$v_{n*} = \left[\frac{k_0 \lambda_T}{c_\varepsilon \rho_0} \exp \left(- \frac{E_a}{RT_b^0} \right) \right]^{1/2},$$

скорости звука c_l и c_v , скорость релаксации теплового потока $v_r = (\varkappa_T / t_r)^{1/2}$ (или время его релаксации t_r), скорость релаксации вязких напряжений $v_v = (\mu \varkappa_T / \varkappa)^{1/2}$ (или соответствующее время релаксации $t_v = \varkappa / \mu$) и искомая величина — скорость фронта v_n . Аналогично можно ввести различные пространственные масштабы, характерные для разных физических процессов.

Естественно, что в предельных случаях $\varkappa \rightarrow 0$, $\varkappa \rightarrow \infty$ мы приходим к модели, проанализированной в работе [1].

В переменных

$$\Theta = \frac{T - T_0}{T_b^0 - T_0}, \quad \xi = \frac{v_n x}{\varkappa_T}, \quad y, \quad J = \frac{qT}{q_*}, \quad e = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_*},$$

где

$$q_* = v_n c_\varepsilon \rho_0 (T_b^0 - T_0), \quad \varepsilon_* = 3K\alpha_T \frac{T_b^0 - T_0}{\lambda + 2\mu},$$

задача принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta}{d\xi} &= -\frac{dJ}{d\xi} - \delta(\Theta + \Theta_1) \frac{de}{d\xi} + \frac{dy}{d\xi}, \\ \tau_r \frac{dJ}{d\xi} &= -J - \frac{d\Theta}{d\xi}, \end{aligned} \quad (28)$$

$$\frac{de}{d\xi} = \frac{1}{1 - M^2} \frac{d\bar{w}}{d\xi} - \frac{1}{\tau_v(1 - M^2)} [(h^2 - M^2)e - \bar{w}],$$

$$r^2 \frac{dy}{d\xi} = \varphi(y) \exp\left(\frac{\Theta_0(\Theta - 1)}{1 + \sigma_0(\Theta - 1)}\right) = W(\Theta, y),$$

$$\xi \rightarrow -\infty: \quad e = \frac{de}{d\xi} = \frac{d^2e}{d\xi^2} = \Theta = y = 0,$$

$$\xi \rightarrow +\infty: \quad \frac{d\Theta}{d\xi} = 0, \quad y \rightarrow 1,$$

где $\bar{w} = \Theta + gy$ — безразмерная функция, отражающая относительное изменение удельного объема,

$$r = \frac{v_n}{v_{n*}}, \quad \Theta_1 = \frac{1 - \sigma_0}{\sigma_0}, \quad \sigma_0 = \frac{T_b^0 - T_0}{T_b^0},$$

$$M = rM_0, \quad M_0 = \frac{v_{n*}}{c_l},$$

$$\tau_r = \frac{t_r}{\varkappa_T} v_n^2, \quad \tau_v = \frac{\varkappa v_n^2}{\mu \varkappa_T}, \quad \Theta_0 = \frac{E_a(T_b^0 - T_0)}{R(T_b^0)^2}.$$

Величины r , Θ_0 , σ_0 — обычные параметры тепловой теории; смысл δ_b , g определен выше; безразмерные параметры τ_r , τ_v , M_0 , h представляют собой отношения характерных скоростей для различных физических процессов.

Компоненты тензора напряжений, отличные от нуля (если это необходимо), также могут быть найдены из соотношений (2), записанных в безразмерных переменных (в системе координат, связанной со стационарным фронтом реакции). Тогда к системе уравнений (28) добавится еще одно дифференциальное уравнение.

Заметим, что условие $y \rightarrow 1$ не является необходимым в связной модели, так как степень превращения в результате реакции (y_b) может быть искомой величиной, как и температура продуктов горения Θ_b [1].

В задаче на собственные значения требуется определить скорость фронта r , а также профили температуры Θ , глубины превращения y , теплового потока J , напряжений и деформаций, характерные для разных режимов распространения реакции. Задача многопараметрическая, и ее подробный анализ, как аналитический, так и численный, требует отдельного исследования. Здесь ограничимся некоторыми частными расчетами.

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ И ИХ АНАЛИЗ

Воспользуемся данными [8] для металлостермической реакции



Исходный «суммарный» реагент ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$) может быть охарактеризован следующими свойствами: $\lambda_T = 59,8 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, $\rho_0 = 4,61 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$, $c_\varepsilon = 7,31 \cdot 10^2 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$, $\alpha_T = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $\lambda = 1,38 \cdot 10^{11} \text{ Н}/\text{м}^2$, $\mu = 1,11 \cdot 10^{11} \text{ Н}/\text{м}^2$. Тогда для продольной скорости звука справедлива оценка $c_l = 8830 \text{ м}/\text{с}$. Формально-кинетические параметры брутто-реакции (29), определенные на основе экспериментальных данных в [8] ($E_a = 543,4 \text{ кДж}/\text{моль}$, $k_0 = 10^{15} \text{ с}^{-1}$), и тепловой эффект реакции, рассчитанный как разность энтальпий образования реагента и продукта ($Q_0 = 1,8356 \cdot 10^{10} \text{ Дж}/\text{м}^3$), дают следующие значения адиабатической температуры горения и тепловой скорости распространения реакционного фронта [17]:

$$T_b^0 \approx 5886 \text{ К},$$

$$v_n^T = \left[\frac{\lambda_T k_0 R (T_b^0)^2}{Q_0 E_a} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_b^0}\right) \right]^{1/2} = 161,29 \text{ м}/\text{с}.$$

Эти значения существенно завышены по сравнению с данными эксперимента для низкоскоростных режимов:

$$T_b \approx 2450 \div 2673 \text{ К}, \quad v_n \approx 0,4 \div 1,31 \text{ см}/\text{с}. \quad (30)$$

В тепловых моделях горения, не учитывающих механические процессы, сверхзвуковых режимов распространения твердофазных реакций нет. Используя в качестве масштаба температуры ($T_b^0 - T_0$) величину, определенную экспериментально, найдем оценку для коэффициента связности: $\delta_b \approx 0,576$.

Разность коэффициентов «концентрационного» расширения, входящая в параметр g , отражает изменение удельного объема смеси в ходе реакции. Верхней оценкой для этой разности может служить величина [7] $\alpha_B - \alpha_A \leq (\omega_B - \omega_A)/3\omega_{A,0}$, где ω_A, ω_B — «молекулярные» или «молярные» объемы реагента и продукта в своих фазах: $\omega_A = \mu_A/\rho_A$ и $\omega_B = \mu_B/\rho_B$; $\mu_B, \mu_A, \rho_B, \rho_A$ — соответствующие молярные массы и плотности. Реальное значение параметра g будет отличаться от этой оценки.

Для более точного определения параметра g в модели с «суммарным» реагентом и «суммарным» продуктом предположим, что несоответствие теплового эффекта Q_0 экспериментально определяемому значению $Q_0 = 1,8014 \cdot 10^{10} \text{ Дж}/\text{м}^3$ связано исключительно с влиянием «концентрационных» напряжений. Тогда, приравняв параметр $Q'_0 = Q_0(1 - gF)$ экспериментально определяемому значению, найдем $g \approx 1,195$.

Численное интегрирование задачи проведено методом Рунге — Кутты — Мерсона с анализом характера особых точек. Подробности численного решения изложены в [1].

Численное решение задачи при $\varkappa \rightarrow 1$, $t_r = 0$, $g = 0$, $n = 1$ приводит к двум различным режимам распространения реакции — дозвуковому и сверхзвуковому. Первый характеризуется скоростью $v_n = 14,92 \text{ м}/\text{с}$, второй — скоростями $v_n = D \geq 12,4 \text{ км}/\text{с}$. Профили температуры, концентрации и безразмерной функции химического тепловыделения $W(\Theta, y)$, соответствующие двум различным режимам, показаны на рис. 1 и 2 штриховыми линиями.

Численный анализ задачи с учетом концентрационного расширения дает для медленного режима следующие значения скорости и температуры продуктов: $v_n = 4,53 \text{ см}/\text{с}$ и $T_b = 2471$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (30) по распространению медленных реакций. Скорость фронта в сверхзвуковом режиме еще больше возрастает ($v_n = D \geq 15,4 \text{ км}/\text{с}$). Данному значению скорости соответствуют два значения температуры фронта, что ясно видно на температурном профиле. Численные значения температуры получаются существенно завышенными по сравнению с ожидаемыми. Высокие значения температур, с одной стороны, могут реализоваться и на самом деле, что, видимо, является одной из причин быстрого механического разлета продуктов, с другой стороны, могут быть следствием упрощенной модели, не учитывающей разрушение вещества в явном виде. Соответствующие распределения температуры, концентрации и тепловыделения от различных источников показаны на рисунках сплошной линией. Оценки дают ширину зоны реакции для медленного режима $x_r \approx 10^{-3} \text{ м}$, а для быстрого $x_r \approx 10^{-8} \text{ м}$, т. е. можно считать, что во фронте сверхзвуковой волны все параметры меняются скачком, как это имеет место для нормальной детонации. Наибольшее изме-

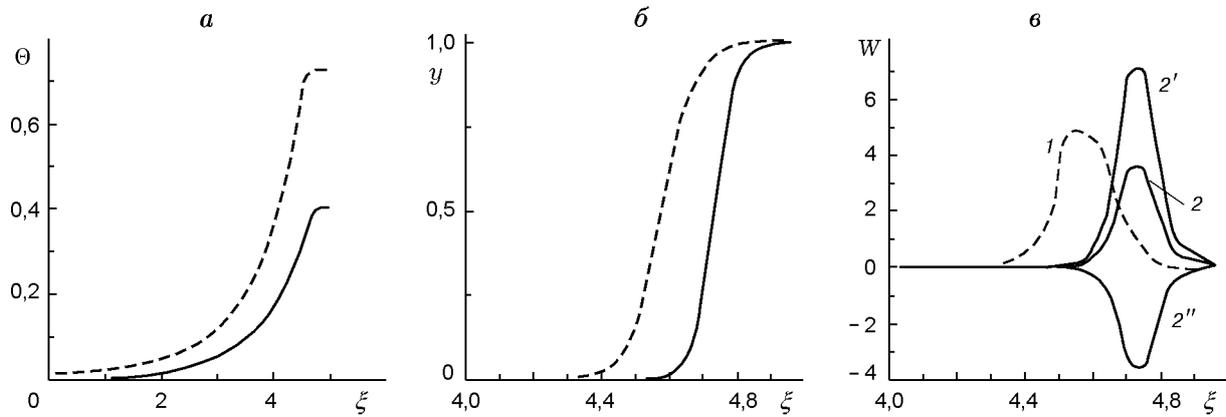


Рис. 1. Профили температуры (*a*), концентрации (*b*) и тепловыделения в реакционной зоне (*в*), характерные для дозвуковой волны горения:

сплошная линия — $g = 1,195$, штриховая — $g = 0$; 1, 2 — суммарное тепловыделение в ходе реакции; 2' — собственно химическое тепловыделение; 2'' — тепловыделение в результате «концентрационного» расширения

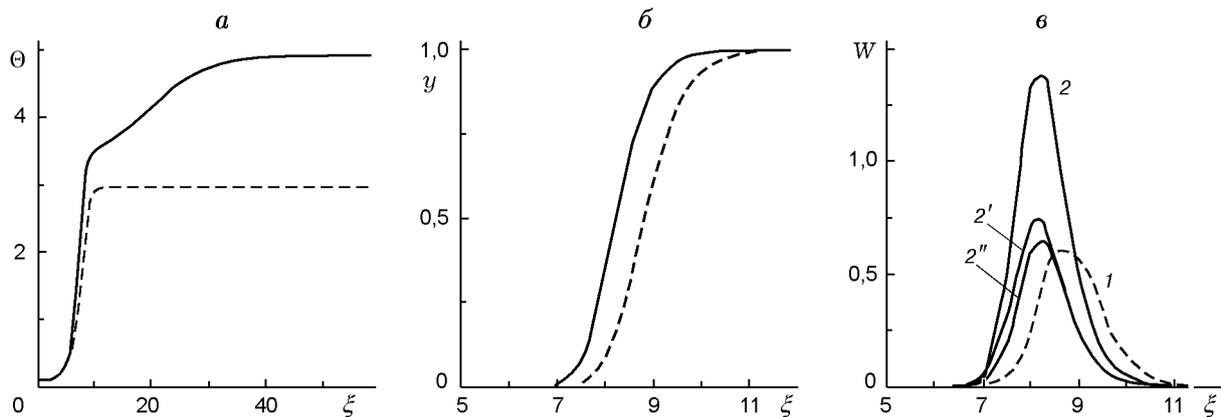


Рис. 2. Профили температуры (*a*), концентрации (*b*) и тепловыделения в реакционной зоне (*в*), характерные для режима «детонация»:

сплошная линия — $g = 1,195$, штриховая — $g = 0$; 1, 2 — суммарное тепловыделение в ходе реакции; 2' — собственно химическое тепловыделение; 2'' — тепловыделение в результате «концентрационного» расширения

нение глубины превращения в быстрой волне происходит в передней части фронта, т. е. в его низкотемпературной области, в то время как в волне горения — при температуре, близкой к T_b . Оценки стационарной скорости «детонации» в модели по порядку величины согласуются с данными [9], откуда имеем $D \approx d/t_m \approx 10^4 \div 10^5$ м/с, где d — длина образца, t_m — время реакции. О температуре T_b ничего нельзя сказать, потому что эксперименты, подобные [9, 15], дают только начальное состояние реакционной системы и конечное состояние после механического разрушения и разлета продуктов реакции.

Естественно, представленная в работе мо-

дель не претендует на полное описание условий эксперимента [9, 15], а лишь позволяет продемонстрировать, что в подобных системах принципиально возможны как медленные ($v_n \gg c_l$), так и быстрые, сверхзвуковые ($v_n > c_l$) автоволновые режимы превращения, которые не удастся выявить в тепловых моделях горения, учитывающих стадийность химического превращения, фазовые переходы и т. п. (см., например, [20–22]). Вообще говоря, неединственность режимов распространения фронта является скорее правилом, чем исключением, при наличии дополнительного источника тепловыделения, в том числе химической и тепловой природы [16, 19, 22, 23]. Но быстрые (сверхзву-

ковые) режимы распространения реакционно-го фронта в твердой фазе обнаружены лишь в моделях, учитывающих связность тепловых и механических процессов, что следует из анализа работ [1–4, 24], и являются свойством таких реакционных систем, как и медленные режимы. Условия инициирования, подобные [9, 15], лишь позволяют реализовать «сверхбыстрые» режимы в эксперименте.

Естественно, что «замена» вязких напряжений (8) упругими (7) не меняет результатов качественно, а лишь влияет на численные значения характеристик фронта реакции. Соответственно имеем $v_n = 0,981$ м/с и $D \geq 1,62 \cdot 10^4$ м/с. Сравнивая результаты расчетов с экспериментальными данными, логично предположить, что в медленном режиме напряжения вязкие (так как реакция происходит в расплаве).

Заметим, что тепловыделение, связанное непосредственно с реакцией, сравнимо по порядку величины с тепловыделением в результате «концентрационного» расширения (соответственно кривые 2' и 2'' на рис. 1 и 2). Но в дозвуковом режиме концентрационное расширение уменьшает суммарный тепловой эффект, а в сверхзвуковом режиме, наоборот, приводит к увеличению суммарного тепловыделения в реакции. Оценка напряжений, ориентированных перпендикулярно оси Ox , дает значения, существенно превышающие теоретический предел прочности вещества $\sigma_* = 0,1\mu \approx 10^{10}$ Н/м², причем этот предел достигается в области, где температура и степень превращения малы, т. е. перед зоной реакции. Следовательно, можно ожидать, что в реальной ситуации столь высокие напряжения приводят к разрушению реагентов, и реакционный фронт движется по разрушенному веществу. Это можно учесть в модели при дальнейших исследованиях, например, аналогично [24, 25].

Все представленные выше численные результаты получены при $t_r = 0$. В случае дозвуковых режимов ($v_n \ll c$) соответствующие добавки в уравнении теплопроводности малы, а в случае сверхзвуковых режимов — возрастают на несколько порядков. В любой ситуации можно ожидать появления новых качественных эффектов [3, 16]. Например, принимая $t_r \approx a/c_l$, где $a \approx 9 \cdot 10^{-6}$ м — характерный размер частиц в смеси порошков ($Fe_2O_3 + 2Al$), найдем $t_r \approx 10^{-9}$ с. Предварительные расчеты показывают, что учет времени релаксации в рассмо-

тренной здесь ситуации практически не оказывает влияния на характеристики описанного дозвукового режима для вещества с представленными выше свойствами. Сверхзвуковой режим, учитывающий релаксацию теплового потока, требует специального рассмотрения. Не исключено появление новых режимов распространения фронта, отличных от найденных в модели для $t_r = 0$ [3, 16].

Таким образом, в работе предложена термомеханическая модель распространения реакции в вязкоупругой среде. Показано, что в модели наблюдается неединственность режимов распространения фронта реакции. Низкоскоростной режим имеет тепловую природу и связан с зависимостью скорости реакции от температуры и с распространением тепла теплопроводностью. Высокоскоростной режим со скоростью, большей скорости звука в невозмущенной среде, связан с возможностью переноса тепла волной механических возмущений, учтенной в нашей модели. На основе связанной модели твердофазного горения продемонстрировано, что одной из причин существования двух различных режимов распространения металлотермических реакций может быть взаимообусловленность процессов переноса тепла и деформирования. Выявлены некоторые каналы, по которым внутренние напряжения и деформации могут влиять на скорость подобной реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тимохин А. М., Князева А. Г. Режимы распространения фронта реакции в связанной термомеханической модели твердофазного горения // Хим. физика. 1996. Т. 15, № 10. С. 1497–1514.
2. Князева А. Г. Скорость фронта простейшей твердофазной химической реакции и внутренние механические напряжения // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 1. С. 44–54.
3. Князева А. Г., Дюкарев Е. А. Стационарная волна химической реакции в деформируемой среде с конечным временем релаксации теплового потока // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 3. С. 38–46.
4. Dyukarev E. A., Knyazeva A. G. Thermomechanical model of autowave propagation of low temperature reactions with regard to fracture / 16th Intern. Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems. August 3–8, 1997, Cracov, Poland. Conference Proc. Cracov, 1997. P. 263–265.
5. Боли Б., Уайнер А. Теория температурных напряжений. М.: Мир, 1964.

6. **Еремеев В. С.** Диффузия и напряжения. М.: Энергоатомиздат, 1984.
7. **Князева А. Г.** Введение в локально-равновесную термодинамику физико-химических превращений в деформируемых средах. Томск: Том. гос. ун-т, 1996.
8. **Подергин В. А.** Металлотермические системы. М.: Металлургия, 1982.
9. **Ениколопов Н. С.** Твердофазные химические реакции и новые технологии // Успехи химии. 1991. Т. 16, № 3. С. 586–594.
10. **Базаров И. П.** Термодинамика. М.: Высш. шк., 1991.
11. **Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М.** Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983.
12. **Седов Л. И.** Механика сплошной среды. 4-е изд. М.: Наука, 1983. Т. 1.
13. **Тимошенко С. П., Гудьер Дж.** Теория упругости. М.: Наука, 1979.
14. **Никитенко Н. И.** Сопряженные и обратные задачи тепло- и массопереноса. Киев: Наук. думка, 1988.
15. **Грибанов В. Ф., Паничкин Н. Г.** Связные и динамические задачи термоупругости. М.: Машиностроение, 1984.
16. **Соболев С. Л.** Процессы переноса и бегущие волны в локально-неравновесных системах // Усп. физ. наук. 1991. Т. 161, № 3. С. 5–29.
17. **Новожилов Б. В.** Скорость распространения фронта химической реакции в к-фазе // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141, № 1. С. 151–153.
18. **Ениколопян Н. С., Мхитарян А. А.** Низкотемпературные детонационные волны в твердых телах // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309, № 2. С. 384–387.
19. **Холопов В. М., Худяев С. И.** Неединственность стационарной волны горения // Мат. моделирование. 1988. Т. 10, № 5. С. 91–108.
20. **Берман В. С.** Распространение фронта экзотермической n -стадийной последовательной реакции // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 5. С. 693–702.
21. **Смоляков В. К., Некрасов Е. А., Максимов Ю. М.** Моделирование безгазового горения с фазовыми превращениями // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 2. С. 63–73.
22. **Некрасов Е. А., Тимохин А. М.** К теории теплового распространения волн многостадийных реакций, описываемых простыми брутто-схемами // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22, № 4. С. 48–54.
23. **Ивлева Т. П., Мержанов А. Г., Шкадинский К. Г.** Новый тип неединственности стационарных режимов распространения волн горения // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256, № 4. С. 897–900.
24. **Князева А. Г., Кузнецов В. Т.** Разрушение поверхностного слоя нитроглицеринового пороха в процессе его зажигания при различных начальных температурах // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 4. С. 10–19.
25. **Knyazeva A. G., Dyukarev E. A.** Model of detonation of lead azide (PbN_3) with regard to fracture // Intern. J. Fracture. 1999. V. 100, N 2. P. 197–205.

*Поступила в редакцию 6/II 1996 г.,
в окончательном варианте — 24/II 1999 г.*