

9. Смитлз К. Дж. *Металлы. Справочник.* — М.: Металлургия, 1980. — 446 с.
10. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. *Тугоплавкие соединения (справочник).* — М.: Металлургия, 1976. — 560 с.
11. Франк-Каменецкий Д. А. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике.* — М.: Наука, 1967. — 492 с.
12. Смоляков В. К. Изменение пористости при горении гетерогенных систем с частично газообразным продуктом // *ФГВ.* — 1992. — 28, № 3. — С. 13—21.

626003, г. Тюмень,
Институт криосферы Земли
СО РАН

Поступила в редакцию 27/1 1993,
после доработки — 2/VI 1993

УДК 536.46 + 541.124 + 620.191

А. Г. Князева

СКОРОСТЬ ФРОНТА ПРОСТЕЙШЕЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И ВНУТРЕННИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ

В работе на основе теории термо- и массопругости выводятся уравнения для описания стационарного фронта химического превращения в деформируемой среде. На примере реакции нулевого порядка получены приближенные формулы для расчета стационарной скорости в различных частных случаях. Показано, что увеличение скорости фронта возможно, в частности, в результате непосредственной активации химической реакции за счет работы сил деформации. Приведены оценки для характерной температуры фронта и температуры горения. Первая величина связана с разрушением во фронте и определяется условием стационарного распространения трещин. В этом случае существуют две стационарные скорости фронта, что соответствует различным температурным профилям.

Многочисленные исследования показывают, что в твердых средах механизм и кинетика химических реакций отличны от таковых в газовой фазе. В частности, это обусловлено взаимовлиянием различных физических и химических процессов или, что одно и то же, наличием обратной связи между явлениями [1]. Простейшая обратная связь между температурой и скоростью химических реакций наблюдается и в газах, и в жидкостях, и в твердых телах и в целом присуща процессам горения. Но при построении физико-математических моделей химических превращений в твердых средах этого недостаточно. Например, практически любую химическую реакцию в твердом веществе сопровождают механические напряжения. Для удобства понимания выпишем ряд известных соотношений.

Так, закон сохранения энергии в твердом веществе в форме обобщенного уравнения теплопроводности имеет вид [2]

$$c_s \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \alpha_T (3\lambda + 2\mu) T \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t} + Q \cdot W, \quad (1)$$

где c_s — теплоемкость при постоянной деформации, эквивалентная в линейной теории теплоемкости при постоянном объеме; α_T — коэффициент линейного теплового расширения; λ , μ — коэффициенты Ламэ; λ_T — коэффициент теплопроводности; $Q \cdot W$ — суммарное тепловыделение в химической реакции; u — перемещения точек среды. Последние могут быть найдены из уравнения движения, которое в случае плоской симметрии и одноосной деформации записывается так:

$$(\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - (3\lambda + 2\mu) \alpha_T \frac{\partial T}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}. \quad (2)$$

Как правило, характерная скорость распространения тепловой волны v_T много меньше скорости распространения упругих возмущений $v_c =$

$= \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho}$. Это позволяет пренебречь в уравнении движения (2) силами инерции $\rho (\partial^2 u / \partial t^2)$ и получить первый интеграл

$$(\lambda + 2\mu) \frac{\partial u}{\partial x} = \alpha_T (3\lambda + 2\mu) T + C.$$

Постоянную C легко определить, если заданы $T = T_0$ и нулевые напряжения в бесконечности (например, в полупространстве). Это приведет к уравнению

$$\left[c_p \rho + \frac{\alpha_T^2 (3\lambda + 2\mu)^2}{\lambda + 2\mu} T \right] \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + QW. \quad (3)$$

Аналогичное уравнение справедливо и для полубесконечного стержня, хотя бы один конец которого не закреплен [2].

Выражение в скобках при производной $\partial T / \partial t$ есть теплоемкость при постоянном напряжении c_σ , эквивалентная теплоемкости при постоянном давлении, так что

$$\rho (c_\sigma - c_p) = \frac{\alpha_T^2 (3\lambda + 2\mu)^2}{\lambda + 2\mu} T.$$

В теории горения, как правило, пренебрегают зависимостью теплоемкости $c_\sigma = c_p$ от T и вообще различием теплоемкостей в твердом теле; все свойства веществ в уравнении (3) берут при характерной для горения температуре T_b . Переходя в (3) к системе координат, движущейся вместе с фронтом, имеем

$$c_p \rho \left[\frac{\partial T}{\partial t} \pm v_n \frac{\partial T}{\partial x'} \right] = \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x'^2} + QW, \quad (4)$$

$$x' = x \pm \int_0^t v_n(y) dy;$$

v_n — скорость фронта. Тогда стационарное уравнение, описывающее распределение температуры в волне горения

$$\pm v_n c_p \rho \frac{dT}{dx'} = \lambda_T \frac{d^2 T}{dx'^2} + QW. \quad (5)$$

Уравнения (3)–(5) имеют место, если продуктом твердофазной (или гетерогенной) реакции является газ, и вызывают сомнения, если один из продуктов (или все) — твердое вещество. В этом случае связность процессов теплопроводности и деформирования может быть существенной как для температуры, так и для деформаций.

В связной теории термоупругости [3], где требуется найти перемещения, деформации и напряжения вследствие нагрева или локального теплового удара, делают несколько иное упрощение, которое справедливо для относительно медленных изменений температуры:

$$\alpha_T (3\lambda + 2\mu) T \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t} \approx \alpha_T (3\lambda + 2\mu) \left\{ T_* + \left[\frac{\partial T}{\partial t} \right]_{T_*} (T - T_*) \right\} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t}. \quad (6)$$

В теории термоупругости разложение (6) проводят вблизи начального состояния $T_* = T_0$, но силами инерции в (2) для относительно малых времен не пренебрегают. В теории горения линеаризацию (6) следует проводить в окрестности температуры горения T_b . И в том, и в другом случае в задачах появляется безразмерный параметр (коэффициент связности)

$$\omega = \frac{(3\lambda + 2\mu)^2 \alpha_T^2 T_b}{(\lambda + 2\mu) c_p \rho}.$$

Если справедливы принятые выше допущения о малости $\partial T/\partial t$ и $\partial^2 u/\partial t^2$ и коэффициент $\omega \ll 1$, уравнения (4), (5) вполне приемлемы для описания твердофазных процессов.

Основные соотношения термо- и массопругости

В общем виде вклад в тепловыделение (поглощение) вследствие диссипации механической энергии и величина внутренних напряжений зависят от различия свойств реагентов и продуктов, а также от самого факта химического превращения. Пользуясь обобщениями [4], основанными на положениях неравновесной термодинамики, запишем

$$\rho c_\epsilon \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_\tau \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q \cdot W - F_\epsilon, \quad (7)$$

$$F_\epsilon = T \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \epsilon_{xx} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{v - v_0}{v_0} \left(\lambda + \frac{2}{3} \mu \right) \right] \right\}.$$

Изменение удельного объема, обусловленное протеканием в системе процессов тепло- и массопереноса, фазовых и химических превращений $(v - v_0)/v_0$, составляет

$$\frac{v - v_0}{v_0} = 3 \left[\alpha_\tau (T - T_0) + \sum_{j=1}^N \beta_j (c_j - c_{j0}) \right]. \quad (8)$$

Коэффициент линейного теплового расширения α_τ и коэффициенты концентрационного расширения по каждому компоненту β_j связаны с v соотношениями

$$\alpha_\tau = \frac{1}{3} \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, c_j}, \quad \beta_j = \frac{1}{3} \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial c_j} \right)_{p, T, c_{j \neq i}},$$

а c_{j0} — начальные доли компонентов (доли компонентов в непрореагировавшем веществе).

Уравнение движения теперь имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[(\lambda + 2\mu) \frac{\partial u}{\partial x} \right] - \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{v - v_0}{v_0} \left(\lambda + \frac{2}{3} \mu \right) \right] = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}. \quad (9)$$

Компоненты тензора напряжений найдем из обобщенного закона Гука

$$\sigma_{xx} = \epsilon_{xx} (\lambda + 2\mu) - \frac{v - v_0}{v_0} \left(\lambda + \frac{2}{3} \mu \right), \quad (10)$$

$$\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \lambda \epsilon_{yy} - \frac{v - v_0}{v_0} \left(\lambda + \frac{2}{3} \mu \right).$$

Из литературы известно, что соотношения, аналогичные (10), имеют место и для деформаций иного типа (пластических, вязкоупругих и т. п.). В зависимости от типа реакции, протекающей в веществе, изменение удельного объема по-разному сказывается на напряженно-деформированном состоянии системы и поле температур.

Общие соотношения для реакций типа $A_{ТВ} \rightarrow B_{ТВ}$

В частном случае одного твердого реагента c_r и одного твердого продукта c_{pr} , принимая во внимание естественное в этих условиях соотношение $\frac{c_r}{c_{r0}} + \frac{c_{pr}}{c_{r0}} = 1$, получим

$$\sum_{j=1}^N \beta_j (c_j - c_{j0}) = \Delta \beta u,$$

где $\Delta\beta = c_{r0} (\beta_{pr} - \beta_r)$ — разность коэффициентов концентрационного расширения продукта и реагента; $y = c_{pr}/c_{r0}$ — степень превращения вещества. Скорость такой элементарной реакции будет определяться непосредственно актом химического превращения, так что

$$\frac{\partial y}{\partial t} = W. \quad (11)$$

Переходя в систему координат, движущуюся с фронтом реакции, и полагая, что свойства реагента и продукта близки (кроме коэффициентов концентрационного расширения) и не слишком меняются с температурой, из (7), (9), (11) получим

$$\begin{aligned} \rho c_e \left[\frac{\partial T}{\partial t} + v_n \frac{\partial T}{\partial x'} \right] &= \lambda_\tau \frac{\partial^2 T}{\partial x'^2} + QW - F_{\epsilon'}', \\ [(\lambda + 2\mu) - v_n^2 \rho] \frac{\partial^2 u}{\partial x'^2} - (3\lambda + 2\mu) \left[\alpha_\tau \frac{\partial T}{\partial x'} + \Delta\beta \frac{\partial y}{\partial x'} \right] &= \rho \left[\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + 2v_n \frac{\partial^2 u}{\partial x' \partial t} \right], \\ \frac{\partial y}{\partial t} + v_n \frac{\partial y}{\partial x'} &= W, \end{aligned}$$

$$F_{\epsilon'}' = T \left[\frac{\partial}{\partial t} + v_n \frac{\partial}{\partial x'} \right] \left\{ (3\lambda + 2\mu) \epsilon_{xx} \left[\alpha_\tau + \Delta\beta \frac{\partial y}{\partial T} \right] \right\}.$$

Для определенности принято, что слева от $x' = 0$ находится реагент, а правая область ($x' > 0$) соответствует продукту реакции. В этом случае при $x' \rightarrow -\infty$ выполняется $y = 0$, $T = T_0$, а при $x' \rightarrow +\infty$ — $y = 1$, $T = T_b$. Пусть через некоторое время реакция выходит на самоподдерживающийся режим, так что распределение температуры, концентраций и перемещений удовлетворяет стационарной системе уравнений

$$\rho c_e v_n \frac{dT}{dx'} = \lambda_\tau \frac{d^2 T}{dx'^2} + QW - F_{\epsilon',st}, \quad (12)$$

$$[(\lambda + 2\mu) - v_n^2 \rho] \frac{d^2 u}{dx'^2} - (3\lambda + 2\mu) \left[\alpha_\tau \frac{dT}{dx'} + \Delta\beta \frac{dy}{dx'} \right] = 0, \quad (13)$$

$$v_n \frac{dy}{dx'} = W, \quad (14)$$

$$F_{\epsilon',st} = T_b \alpha_\tau (3\lambda + 2\mu) v_n \frac{d}{dx'} \left[\epsilon_{xx} \left(1 + \frac{\Delta\beta}{\alpha_\tau} \frac{dy}{dT} \right) \right], \quad (15)$$

где использованы геометрическое соотношение $\epsilon_{xx} = \partial u / \partial x'$ и линейризация типа (6) при температуре горения T_b .

Полагая, что $\Delta\beta \rightarrow 0$, и подставляя в (12) $F_{\epsilon',st}$ из (15), а W из (14), получим

$$\kappa \frac{d^2 T}{dx'^2} - v_n \left[1 + \frac{\alpha_\tau^2 (3\lambda + 2\mu)^2}{(\lambda + 2\mu - v_n^2 \rho) c_e \rho} \cdot \frac{T_b}{c_e \rho} \right] \frac{dT}{dx'} + \frac{Q}{\rho c_e} v_n \frac{dy}{dx'} = 0. \quad (16)$$

Интегрирование этого уравнения с учетом условия при $x' \rightarrow -\infty$ дает связь между температурой и степенью превращения

$$\kappa \frac{dT}{dx'} - v_n \left[1 + \frac{\omega_b}{1 - v_n^2/v_c^2} \right] (T - T_b) + \frac{Q}{c_e \rho} v_n y = 0, \quad (17)$$

где ω_b , v_c — введенные выше коэффициент связности при температуре T_b и скорость поперечных упругих волн. Температуру «горения» найдем интегри-

рованием (16) в пределах от $-\infty$ до $+\infty$

$$(T_b - T_0) = \frac{Q}{c_{\epsilon p}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\omega_b}{1 - (v_n/v_c)^2}}. \quad (18)$$

Заметим, что (18) совпадает с известным из теории горения выражением, если пренебречь силами инерции $(v_n/v_c) \ll 1$ и воспользоваться линеаризованным соотношением между теплоемкостями $c_p = c_e (1 + \omega_b)$. Выбирая положительный корень уравнения (18), найдем, что для $(v_n/v_c) \ll 1$ и $\omega_0 \ll 1$

$$T_b = \frac{T_b (1 - \omega_0)}{2\omega_0} \left[\sqrt{1 + \frac{4\omega_0 (T_0 + Q/c_{\epsilon p})}{T_0 (1 - \omega_0)^2}} - 1 \right] = \frac{T_0 + Q/c_{\epsilon p}}{1 - \omega_0},$$

где ω_0 — коэффициент связности при T_0 .

При записи функции тепловыделения учтем следующие обстоятельства. Одной из специфических особенностей твердофазных реакций является зависимость скорости реакции не только от температуры и доли реагента, но и непосредственно от напряжений и деформаций. Последние во многих случаях играют определяющую роль [6]. Так как характер влияния напряжений и деформаций на скорость твердофазной реакции не очевиден, будем считать, что скорость W описывается некоторой функцией общего вида

$$W = W(T, y, \sigma_{xx}, \epsilon_{xx}).$$

Далее примем во внимание, что уравнение (13) имеет первый интеграл, который с учетом условия отсутствия возмущений в $-\infty$ дает деформации

$$\epsilon_{xx} = \frac{(3\lambda + 2\mu) \alpha_T (T - T_0)}{(\lambda + 2\mu) 1 - (v_n/v_c)^2}. \quad (19)$$

Напряжения найдем, используя уравнения закона Гука:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{(v_n/v_c)^2}{1 - (v_n/v_c)^2} (3\lambda + 2\mu) \alpha_T (T - T_0), \\ \sigma_{yy} = \sigma_{zz} &= \frac{\gamma + (v_n/v_c)^2 - 1}{1 - (v_n/v_c)^2} (3\lambda + 2\mu) \alpha_T (T - T_0), \end{aligned} \quad (20)$$

где $\gamma = \frac{\lambda}{\lambda + 2\mu}$ — отношение скоростей распространения поперечных и продольных упругих волн. Остальные компоненты тензоров напряжений и деформаций нулевые. Следовательно, функция тепловыделения в химической реакции имеет прежний вид

$$W = W(T, dT/dx'),$$

и общий ход рассуждений, если реакция не имеет никаких особенностей, аналогичен [7].

Рассмотрим некоторые частные случаи.

Реакции без разрушения во фронте

Пренебрегая в (16) в зоне реакции конвективным членом по сравнению с теплопроводным и делая замену переменной $z = dT/dx'$, получим уравнение первого порядка относительно z и T

$$\kappa z \frac{dz}{dT} + \frac{Q}{\rho c_e} W(T, z) = 0. \quad (21)$$

Граничные условия найдем с помощью (17), полагая, как и в [7], что реакция в основном идет при $T_* \rightarrow T_b$ (18). Тогда связь между тепловым потоком и степенью превращения в зоне реакции имеет вид

$$\kappa \frac{dT}{dx'} = \frac{Q}{\rho c_e} v_n (1 - y).$$

На границе с реагентом имеем $\kappa dT/dx' = v_n Q / c_p \rho$, а на границе с продуктом тепловой поток $dT/dx' = 0$.

1. Предположим, что формальный порядок реакции — нулевой, а ее скорость не зависит от σ_{xx} и ϵ_{xx} . Тогда

$$W_i = W_0 = k_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right).$$

Решение такой задачи известно [7] и дает уравнение для скорости горения

$$v_0 = \sqrt{\frac{2k_0 \lambda_r \exp(-E_0/RT_b) RT_b^2}{QE_0}}, \quad (22)$$

где T_b рассчитывается из (18).

2. Допустим далее, что скорость реакции зависит от напряжений и деформаций следующим образом [8]: $E = E_0 - k \frac{\mu}{\rho} \Pi$. Тогда

$$W_i = W_0 \cdot \exp\left(\frac{\Pi \mu_0 k}{RT\rho}\right),$$

где $\Pi = \sigma_{xx} \epsilon_{xx}$ — работа сил деформации; μ_0 — молярная масса реагента; k — некий коэффициент, аналогичный коэффициенту структурной чувствительности. Из (19), (20) найдем

$$\Pi = \frac{(v_n/v_c)^2}{[1 - (v_n/v_c)^2]^2} \frac{\alpha_r^2 (3\lambda + 2\mu)^2}{(\lambda + 2\mu)} (T - T_0)^2,$$

откуда имеем

$$W_i = W_0 \cdot \exp\left\{\frac{(v_n/v_c)^2}{[1 - (v_n/v_c)^2]^2} \omega_b \frac{c_p \mu_0 k (T - T_0)^2}{RTT_b}\right\}.$$

Следовательно, для оценки скорости горения в этом случае получим трансцендентное уравнение

$$v_n = \sqrt{\frac{2k_0 \lambda_r}{Q} \int_{T_0}^{T_b} \exp\left[-\frac{E_0}{RT} + g \frac{c_p \mu_0 k}{RTT_b} (T - T_0)^2\right] dT}.$$

Интеграл под корнем оценим по Лапласу, пользуясь видом подынтегральной функции. Оценка интеграла зависит от того, принадлежит ли точка максимума подынтегральной функции

$$T_1 = T_0 + \sqrt{\frac{E_0 T_b}{g \cdot c_p \mu_0 k}},$$

где

$$g = \omega_b \frac{(v_n/v_c)^2}{[1 - (v_n/v_c)^2]^2} \ll 1,$$

интервалу температур $[T_0, T_b]$. Учитывая, что напряжения и деформации могут приводить к кажущемуся изменению энергии активации ΔE , сравнимому с E_0 [9], и полагая $\Delta E/E_0 = 1/2$, численное значение комплекса $g c_p \mu_0 k / T_b$ оценим величиной $E_0/2 (T_b - T_0)^2$, что дает $T_1 \approx T_0 + \sqrt{2} (T_b - T_0) > T_b$. Следовательно, для скорости фронта имеем приближенную формулу

$$v_n = \left[\frac{2k_0 \lambda_r RT_b^2 \exp\left[-\frac{E_0}{RT_b} + g \frac{c_p \mu_0 k}{RT_b^2} (T_b - T_0)^2\right]}{Q (E_0 + g c_p \mu_0 k (T_b^2 - T_0^2)/T_b)} \right]^{1/2}, \quad (23)$$

которую удобно представить в виде

$$\frac{v_{\sigma}}{v_0} = \left[\frac{\exp \left(g \frac{c_{\sigma} \mu_0 k}{RT_b^2} (T_b - T_0)^2 \right)}{1 + g c_{\sigma} \mu_0 k (T_b^2 - T_0^2) / T_b E_0} \right]^{1/2},$$

или, используя приведенную выше оценку:

$$v_{\sigma} / v_0 \sim [2 \exp (E_0 / 2RT_b) (T_b - T_0) / (3T_b - T_0)] \gg 1.$$

Реально коэффициент k , видимо, можно определить на основе измерений скорости и температуры фронта в эксперименте (например, радикальные реакции в стеклообразных и поликристаллических матрицах [10]) или на основе знания энергии активации E_0 , соответствующей формально-кинетическому описанию реакции, которая, как известно, различна в разных температурных интервалах. В случае реакции первого порядка рассуждения, естественно, аналогичны.

Стационарный фронт реакции с разрушением

1. Возникает вполне уместный вопрос: всегда ли можно считать, что реакция во фронте протекает при T_b ? Кроме того, какие ограничения на стационарную скорость фронта накладывает условие стационарного распространения системы микротрещин, сопровождающих химическую реакцию? Частично ответ на этот вопрос подсказан работой [11]: значения концентраций (степени превращения и, видимо, температуры) во фронте определяются из условия равновесного распространения трещин

$$K = K^*,$$

где K — коэффициент интенсивности напряжений, зависящий от напряженного состояния системы; $K^* = \sqrt{2\gamma_s E}$ — его критическое значение; γ_s — удельная поверхностная энергия; E — модуль упругости (модуль Юнга). В линейной теории

$$E = (3\lambda + 2\mu) \mu / (\lambda + \mu).$$

Значение K можно оценить, если известно распределение напряжений $\sigma_{yy}(x)$ на оси одной из трещин в поле всех остальных при заданном распределении T , u и т. п. [11, 12]:

$$K = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\sigma_{yy}(x) dx}{\sqrt{x}},$$

или из приближенной формулы для K в случае длинных (часто расположенных) трещин, расстояние между которыми h [13]

$$K \sim |\sigma_{yy}(x)| \sqrt{h/2}. \quad (24)$$

Так как анализ проводится в рамках линейной теории упругости, а в случае стационарного распространения фронта химической реакции напряжения и деформации полностью следуют за изменением температурного поля, т. е. в непрореагировавшем веществе все возмущения затухают, а максимальные напряжения достигаются именно в зоне реакции, можно воспользоваться принципом суперпозиции состояний нагруженного тела с трещиной (с системой трещин) [13]. Согласно этому принципу, для оценки K пригодно решение стационарной задачи термоупругости (20). Тогда найдем, что система периодических трещин будет распространяться стационарно, если выполняется равенство

$$(T^* - T_0) \alpha_{\tau} \approx 2 \sqrt{\frac{\gamma_s E}{h}} \frac{1 - (v_n/v_c)^2}{1 - (v_n/v_c)^2 - \gamma} \frac{1}{3\lambda + 2\mu}. \quad (25)$$

Полагая в первом приближении, что $(v_n/v_c) \ll 1$, и используя приведенную в [11] оценку γ_s для кристаллов $\gamma_s \sim Ea$ (a — постоянная решетки) и связь между модулем Юнга и коэффициентами Ламэ, получим

$$\frac{T^* - T_0}{T_b - T_0} \sim \frac{\sqrt{a/h}}{\alpha_r(T_b - T_0)} \frac{\nu}{\gamma} \geq i,$$

где ν — коэффициент Пуассона. Предположим, что выполняется соотношение $T^* < T_b$. В этом случае на границе зоны реакции при $T \rightarrow T_b$ тепловой поток $\lambda_r(dT/dx') = 0$, а при $T \rightarrow T^*$ для теплового потока, поступающего в непрореагировавшее вещество, из (16), (17) имеем

$$\lambda_r \left(\frac{dT}{dx'} \right)^* = v_n Q \left\{ (1 - y^*) - \frac{T_b - T^*}{T_b - T_0} \right\}. \quad (26)$$

В первом приближении можно положить $y(T^*) = y^* = 0$. Это легко получить из решения задачи теплопроводности в непрореагировавшем веществе, где тепловыделением в химической реакции можно пренебречь, при условиях $x' \rightarrow -\infty$ $T = T_0$, $x \rightarrow 0$: $T = T^*$. Решение этой задачи дает

$$-\frac{dT}{dx'} \Big|_0 = \frac{v_n'}{\alpha} (T^* - T_0) = \left(\frac{dT}{dx} \right)^*, \quad y^* = 0.$$

Тогда, если скорость химической реакции отлична от нуля в интервале температур $[T^* - T_b]$, получим

$$v_n = \frac{1}{1 - \Theta^*} \sqrt{\frac{2\lambda_r}{Q} \int_{T^*}^{T_b} W(T) dT}, \quad (27)$$

где $\Theta^* = \frac{T_b - T^*}{T_b - T_0}$.

Если функция тепловыделения имеет резкий максимум при некоторой температуре, то оценку интеграла под корнем можем проделать аналогично предыдущему. Если максимум $W(T)$ находится при $T = T_b$, то наличие трещин во фронте учитывается с помощью Θ^* : скорость фронта по сравнению с рассчитанной по формуле (22) возрастает приблизительно в $1 + \Theta^*$ раз. Еще больше увеличение скорости фронта дает дополнительная активация реакции, что возможно без изменения температуры за счет убыли свободной энергии системы [14], равной (в этих условиях) работе сил деформации.

Предположим такую ситуацию: средняя температура зоны реакции регулируется соотношением (25). Тогда на границе зоны реакции и продукта следует принять $y^* \rightarrow 1$, $\lambda_r \left(\frac{dT}{dx'} \right)^* \approx -Qv_n\Theta^*$, а на границе с реагентом имеем

$$\lambda_r \frac{dT}{dx'} \approx v_n Q (1 - \Theta^*).$$

Решение задачи приводит к соотношению

$$v_n = \frac{1}{1 - 2\Theta^{*2}} \sqrt{\frac{2\lambda_r}{Q} \int_{T_0}^{T_b} W(T) dT},$$

откуда при $T^* \rightarrow T_b$ в зависимости от вида функции тепловыделения получим формулы (22) или (23). Результат представим следующим образом:

$$\frac{v_n^*}{v_0^*} = \left[\frac{\exp\left(\frac{c_s \mu_0 k}{RT^* T_b}\right) (T^* - T_0)^2}{1 + g c_s \mu_0 k (T^{*2} - T_0^2)/T^* E_0} \right]^{1/2} \frac{1}{1 - 2\Theta^{*2}},$$

где v_s^* , v_s^* — скорости фронта химической реакции с учетом работы сил деформации и без нее, когда средняя температура зоны реакции $T \approx T^*$.

2. В общем случае значение глубины превращения y^* при $T = T^*$ можем оценить непосредственным интегрированием (14) в пределах от $-\infty$ до 0. Это дает приближенное соотношение

$$y^* \approx \frac{k_0 \exp(-E_0/RT^*)}{v_n E_0 (dT/dx')^*} RT^{*2} \approx \frac{1}{2} \frac{Qv_0^{*2}}{v_n (dT/dx')^* \lambda_T},$$

подставляя которое в (26), получим квадратное уравнение относительно (dT^*/dx') :

$$\left(\frac{dT^*}{dx'}\right)^2 - \frac{Qv_n}{\lambda_T} (1 - \Theta^*) \left(\frac{dT^*}{dx'}\right) + \frac{Q^2 v_0^{*2}}{2\lambda_T^2} = 0. \quad (28)$$

Условие существования действительных решений уравнения (28) $v_0(T^*) \leq \leq v_n(1 - \Theta^*)/\sqrt{2}$ накладывает дополнительные ограничения на T^* , а максимальное значение (28) достигается, если

$$\frac{dT^*}{dx'} = (1 - \Theta^*) v_n \frac{Q}{\lambda_T} \frac{1}{2}.$$

Если выполнено указанное выше неравенство, то имеем два корня

$$\left(\frac{dT^*}{dx'}\right)_{1,2} = \frac{v_n Q (1 - \Theta^*)}{2\lambda_T} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{2}{1 - \Theta^*} \frac{v_0^{*2}}{v_n^2}} \right],$$

которые приводят к двум существенно различным значениям скорости фронта. Будем считать, что скорость v_0 , вычисленная при T^* , — малая величина. Это вполне удовлетворяет условию существования действительных корней уравнения (28), имеет место в случае сильной зависимости скорости реакции от температуры и позволяет сделать простые оценки. Меньший корень может быть записан так:

$$\left(\frac{dT^*}{dx'}\right)_1 \approx \frac{Qv_0^{*2}}{2\lambda_T (1 - \Theta^*) v_n},$$

для большего корня имеем оценку

$$\left(\frac{dT^*}{dx'}\right)_2 \approx \frac{v_n Q (1 - \Theta^*)}{\lambda_T}.$$

В результате, если $W(T) \neq 0$ в интервале температур $[T^*, T_b]$, в точке максимума (28) скорость определим из выражения

$$v_n = \frac{2}{1 - \Theta^*} \sqrt{\frac{2\lambda_T}{Q} \int_{T^*}^{T_b} W(T) dT}; \quad (29)$$

меньший градиент температуры приводит к низкой скорости

$$v_{n1} \approx \frac{1}{2(1 - \Theta^*)} \frac{v_0^*}{\sqrt{\frac{2Q}{\lambda_T} \int_{T^*}^{T_b} W(T) dT}} \ll v_0, \quad (30)$$

а больший — к $v_{n2} = v_n/2$, причем $v_{n1} \ll v_{n2}$. Качественное распределение температуры во фронте, характерное для двух решений $(dT^*/dx')_1$ и

$(dT^*/dx')_2$, представлено на рисунке. Если одно из неравенств

$$T^* < T_b, \quad v_0(T_b)/v_n(T^*) \leq (1 - \Theta^*)/\sqrt{2}$$

не выполняется, то стационарный фронт такого типа не существует. В принципе, если T^* , полученная из (25), превышает T_b , возможна стационарная волна химической реакции, не сопровождающаяся разрушением, с температурой T_b во фронте или волна химической реакции с разрушением и с перегревом во фронте. Это требует дополнительного анализа.

Отметим, что в более общем случае, когда существенны напряжения, возникающие во фронте вследствие различия коэффициентов концентрационного расширения реагента и продукта, т. е. $\Delta\beta \neq 0$, условие распространения трещин (25) принимает вид

$$\begin{aligned} y^* \Delta\beta + (T^* - T_0) \alpha_\tau &\approx 2 \sqrt{\frac{\gamma_s E}{h}} \frac{1 + (v_n/v_c)^2}{1 + (v_n/v_c)^2 - \gamma} \frac{1}{3\lambda + 2\mu} \approx \\ &\approx \sqrt{\frac{\gamma_s}{Eh}} \frac{\gamma}{\gamma} \frac{v_n}{v_c} \ll 1. \end{aligned}$$

Так как $\Delta\beta$ может быть как положительным, так и отрицательным, то концентрационные напряжения могут различным образом сказываться на характерной температуре фронта T^* , что, в свою очередь, приводит к изменению формы температурного профиля во фронте реакции. Для температуры горения в этом случае имеем соотношение

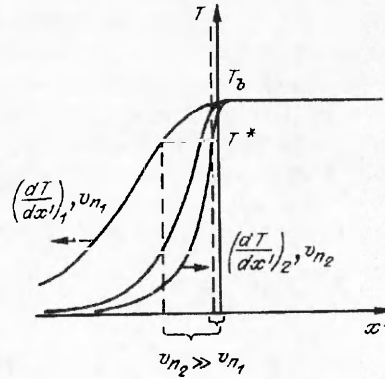
$$(T_b - T_0) = \left[\frac{Q}{c_p \rho} - \frac{\Delta\beta}{\alpha_\tau} \right] \left(1 + \frac{\omega_b}{1 - (v_n/v_c)^2} \right)^{-1},$$

откуда следует, что T_b может быть как больше, так и меньше температуры $T_b^0 = Q/c_p \rho$ ($c_p = c_s(1 + \omega_b)$), характерной для чисто тепловых моделей.

Заключение

Таким образом, сформулирована модель стационарного фронта химической реакции в деформируемой среде; на простейших примерах показано, что взаимовлияние процессов теплопереноса и деформирования может быть существенным для скорости стационарного фронта химической реакции. Вследствие непосредственного активирования реакции за счет работы сил деформации увеличение скорости фронта возможно на 1—2 порядка. Разрушение во фронте сказывается на характеристиках фронта по-разному: уменьшается поток тепла, поступающий из реакционной зоны в непрореагировавшее вещество, и одновременно возрастает скорость фронта.

Примером реакций, характеризующихся двумя различными режимами распространения фронта, могут быть низкотемпературные радикальные реакции. В отличие от модели, предложенной в [15], здесь различные скорости фронта удалось связать с формой температурного профиля, а условие стационарного распространения трещин — с температурой во фронте. Подробный анализ, учитывающий возможность активации при температуре, близкой к T_0 , также может быть проведен на основе модели (12)—(15) с использованием более строгих математических методов. Конечно, при наличии разрушения во фронте задача становится существенно неоднородной. Если ширина зоны реакции много меньше толщины образца, по которому



распространяется фронт, что, как правило, выполняется, то можно ограничиться одномерной постановкой, позволяющей получить новые качественные эффекты по сравнению с чисто тепловой теорией горения твердых веществ. Последняя, как известно, построена в основном простым переносом идей из теории горения газов с некоторыми допущениями и не отражает всего богатства физических явлений, присущих твердым веществам.

Автор выражает признательность за обсуждение статьи В. Е. Зарко, чьи замечания способствовали улучшению качества изложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болдырева Е. В. Обратная связь при химических реакциях в твердых телах // Сиб. химический журнал. — 1991. — Вып. 1. — С. 41—50.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. — М.: Наука, 1987. — 248 с.
3. Грибанов В. Ф., Паничкин Н. Г. Связные и динамические задачи теории термоупругости. — М.: Машиностроение, 1984. — 182 с.
4. Никитенко Н. Н. Сопряженные и обратные задачи тепломассопереноса. — Киев: Наук. думка, 1988. — 240 с.
5. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. — М.: Мир, 1983. — 360 с.
6. Болдырев В. В. Топохимия и топохимические реакции // Сиб. химический журнал. — 1991. — Вып. 1. — С. 28—41.
7. Новожилов Б. В. Скорость распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной среде // Докл. АН СССР. — 1961. — 141, № 1. — С. 151—153.
8. Князева А. Г. Распространение волны горения в деформируемой среде // ФГВ. — 1993. — 29, № 3. — С. 48—53.
9. Чупахин А. П., Сидельников А. А., Болдырев В. В. Влияние возникающих при твердофазных химических превращениях механических напряжений на их кинетику. Общий подход // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. науки. — 1985. — Вып. 6. — С. 31—38.
10. Занин А. М., Кирюхин Д. П. и др. Твердофазные низкотемпературные превращения, инициированные механическим напряжением // Письма в ЖЭТФ. — 1981. — 33. — Вып. 6. — С. 336—339.
11. Коваленко Ю. А. Теория стационарного фронта термического разложения, сопровождающегося разрушением твердого тела // Изв. СО АН СССР. Сер. техн. наук. — 1989. — Вып. 4. — С. 25—28.
12. Партон В. З., Морозов Е. М. Механика упругопластического разрушения. — М.: Наука, 1985.
13. Слепян Л. И. Механика трещин. — М.: Судостроение, 1990. — 296 с.
14. Базаров И. П. Термодинамика. — М.: Высш. шк., 1991. — 376 с.
15. Барелко В. В., Баркалов И. М. и др. Об одной модели автоволнового процесса в низкотемпературных твердофазных реакциях // Хим. физика — 1983. — 7, № 7. — С. 980—984.

634010, г. Томск,
ТГУ, Физико-технический факультет

Поступила в редакцию 27/V 1993,
после доработки — 7/VII 1993