

## МОДЕЛЬ НЕСТАЦИОНАРНОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТВЕРДОФАЗНОГО ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ОДНООСНОГО НАГРУЖЕНИЯ

Н. К. Евстигнеев, А. Г. Князева

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск, evstigneev.nk@rambler.ru  
anna@ispms.tsc.ru

Представлена математическая модель химического превращения в твердой фазе в условиях одноосного механического нагружения с учетом связности полей деформации и температуры и зависимости скорости химической реакции от работы сил деформации. Проведено параметрическое исследование модели. Показано, что возникающие в ходе превращения напряжения и деформации оказывают существенное влияние на динамику процесса.

Ключевые слова: численное моделирование, твердофазная реакция, нагружение, напряжение, деформация.

### ВВЕДЕНИЕ

Реакции с участием твердых тел широко распространены в природе и технике [1]. Они представляют большой интерес для химии и технологии многих неорганических материалов, важны для металлургии и геохимических процессов. Для их осуществления требуются особые условия, которые способствуют активации и ускорению превращений. Для поиска путей управления реакциями в твердой фазе анализируют различные обратные связи между различными физическими явлениями. Например, возникающие в твердых телах в ходе превращений механические напряжения могут влиять на скорость химических реакций как прямо, так и косвенно [2]. Это обстоятельство, в частности, используют, осуществляя синтез материалов в условиях нагружения [3, 4] или реализуя особые условия инициирования [5, 6]. Приложенная нагрузка может определять режим процесса, приводить к ускорению или замедлению реакции, изменять кинетику сопутствующих процессов структурообразования.

В литературе имеются отдельные публикации, посвященные моделированию реакций в конденсированной фазе в условиях прессования [3, 7, 8] квазистатического нагружения [9, 10], однако целенаправленного теоретического исследования влияния условий нагружения на твердофазные превращения не проводилось.

В настоящей работе исследуется модель распространения твердофазного химического превращения в пластине в условиях растяже-

ния в направлении, перпендикулярном фронту.

### ФИЗИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим прямоугольную пластину из реакционно-способного вещества. Ширина пластины  $h$ , длина  $L$ , высота  $\delta$ . Пластина растягивается усилием, равномерно распределенным по поверхностям, перпендикулярным плоскости  $xz$ . Оси координат расположим так, как показано на рис. 1. В направлении оси  $x$  в пластине распространяется химическая реакция. Предполагаем, что температура плавления не достигается и вся реакция проходит в твердой фазе. Теплообмен пластины с окружающей средой осуществляется по закону Ньютона. Полагая, что скорость распространения твердофазной реакции много меньше скорости распространения механических возмущений, силами инерции пренебрегаем. Требуется исследовать влияние внешней нагрузки и эффекта связанности на ход процесса.

Эта задача состоит из двух подзадач, которые с учетом принятых предположений ча-

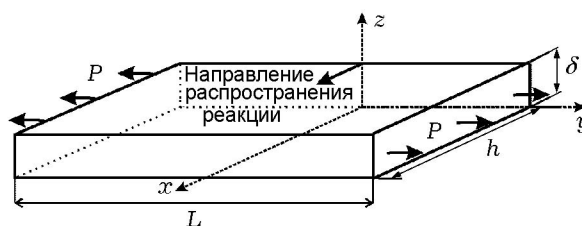


Рис. 1. Иллюстрация к постановке задачи

стично решаются независимо. Действительно, полагая, что распределения температуры и концентраций в каждый момент времени известны, задачу о механическом равновесии пластины можно исследовать отдельно [11]. В этой подзадаче время  $t$  — параметр. С другой стороны, если известна связь компонент тензоров напряжений и деформаций с температурой и концентрациями, можно исследовать задачу о распространении реакции в твердой фазе в условиях «заданного» дополнительного источника (или стока) тепла [12]. Рассмотрим каждую задачу отдельно.

### ЗАДАЧА О МЕХАНИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ ПЛАСТИНЫ

Если поле температур в пластине, изображенной на рис. 1, однородно, можно считать, что компонента тензора напряжений, перпендикулярная плоскости  $xy$ , нулевая:  $\sigma_{zz} = 0$ , т. е. напряженное состояние является плоским. В этом случае все компоненты тензоров напряжений и деформаций, отличные от нуля, зависят от координат  $x$  и  $y$ .

Если заданы профиль температуры  $T = T(x, y)$  и неоднородный состав, то при выполнении условий  $h \ll L$ ,  $\delta \ll L$  можно принять, что

$$\frac{1}{h} \int_0^h \sigma_{yy}(x, y) dx = p, \quad \frac{1}{h} \int_0^h \sigma_{xx}(x, y) dx = 0. \quad (1)$$

Из соотношений обобщенного закона Гука имеем

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}[\lambda\varepsilon_{kk} - K\omega], \quad (2)$$

где

$$\omega = 3 \left[ \alpha_T(T - T_0) + \sum_{k=i}^n \alpha_k(C_k - C_{k0}) \right],$$

$C_k$  — массовая концентрация  $k$ -го компонента,  $\alpha_T$  — коэффициент термического расширения,  $\alpha_k$  — коэффициенты объемного расширения,  $\lambda$  и  $\mu$  — коэффициенты Ламэ,  $K$  — модуль всестороннего сжатия,  $\varepsilon_{ij}$  — компоненты тензора деформаций, индекс 0 относится к начальному недеформированному состоянию.

Из (2) находим, что

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{\lambda} [K\omega - \lambda\varepsilon_{yy} - (\lambda + 2\mu)\varepsilon_{zz}],$$

$$\sigma_{xx} = \frac{2\mu}{\lambda} [K\omega - \lambda\varepsilon_{yy} - 2(\lambda + \mu)\varepsilon_{zz}], \quad (3)$$

$$\sigma_{yy} = 2\mu(\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{zz}).$$

Если нас интересуют только напряжения в зоне реакции, отдаленной от нагружаемых поверхностей, то в простейшем приближении ограничимся одномерной задачей и примем, что все искомые величины есть функции только координаты  $x$ . В этом случае уравнения равновесия выполняются тождественно и для решения задачи используются условия совместности. Из них остаются два:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon_{yy}}{\partial x^2} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 \varepsilon_{zz}}{\partial x^2} = 0.$$

Отсюда очевидно, что

$$\varepsilon_{yy} = Ax + B, \quad \varepsilon_{zz} = Cx + D. \quad (4)$$

Предположим, что сдвиговых деформаций и напряжений также не возникает. Это обеспечивается выполнением условий

$$\frac{1}{h} \int_0^h \sigma_{yy}(x) dx = 0, \quad \frac{1}{h} \int_0^h \sigma_{xx}(x) dx = 0. \quad (5)$$

Подставив (4) в (3) и используя (1) и (5), получим систему четырех уравнений для определения четырех неизвестных —  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$ :

$$2\mu \int_0^h (Ax + B - Cx - D) dx = ph,$$

$$K \int_0^h \omega dx - \lambda \int_0^h (Ax + B) dx -$$

$$- 2(\lambda + \mu) \int_0^h (Cx + D) dx = 0, \quad (6)$$

$$\int_0^h (Ax + B - Cx - D) x dx = 0,$$

$$K \int_0^h \omega x dx - \lambda \int_0^h (Ax + B) x dx -$$

$$-2(\lambda + \mu) \int_0^h (Cx + D)xdx = 0.$$

Здесь все свойства приняты постоянными и вычисленными при температуре, характерной для процесса,  $p$  — постоянная внешняя нагрузка.

Введем обозначения

$$I_1(t) = K \int_0^h \omega dx, \quad I_2(t) = K \int_0^h \omega x dx.$$

Тогда систему (6) сведем к системе линейных алгебраических уравнений:

$$2\mu \left[ (A - C) \frac{h^2}{2} + (B - D)h \right] = ph,$$

$$I_1(t) - 2(\lambda + \mu) \left[ C \frac{h^2}{2} + Dh \right] - \lambda \left[ A \frac{h^2}{2} + Bh \right] = 0,$$

$$(A - C) \frac{h^3}{3} + (B - D) \frac{h^2}{2} = 0,$$

$$I_2(t) - 2(\lambda + \mu) \left[ C \frac{h^3}{3} + D \frac{h^2}{2} \right] -$$

$$-\lambda \left[ A \frac{h^3}{3} + B \frac{h^2}{2} \right] = 0,$$

решение которой имеет вид:

$$A = \frac{\lambda ph^2 - 2\mu h I_1 + 4\mu I_2}{\mu K h^3} - \frac{3p}{\mu h},$$

$$B = \frac{2(2\mu h I_1 - 3\mu I_2 - \lambda ph^2)}{3\mu K h^2} + \frac{2p}{\mu},$$

$$C = \frac{\lambda ph^2 - 2\mu h I_1 + 4\mu I_2}{\mu K h^3},$$

$$D = \frac{2(2\mu h I_1 - 3\mu I_2 - \lambda ph^2)}{3\mu K h^2}.$$

В результате найдены все компоненты тензоров напряжений и деформаций.

Подставив в (3) и (4) найденные выражения для констант  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$ , получаем:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{\lambda} [K\omega - \lambda\varepsilon_{yy} - (\lambda + 2\mu)\varepsilon_{zz}],$$

$$\varepsilon_{yy} = \left( \frac{\lambda ph^2 - 2\mu h I_1 + 4\mu I_2}{\mu K h^3} - \frac{3p}{\mu h} \right) x + \frac{2(2\mu h I_1 - 3\mu I_2 - \lambda ph^2)}{3\mu K h^2} + \frac{2p}{\mu},$$

$$\varepsilon_{zz} = \frac{\lambda ph^2 - 2\mu h I_1 + 4\mu I_2}{\mu K h^3} x + \frac{2(2\mu h I_1 - 3\mu I_2 - \lambda ph^2)}{3\mu K h^2}, \quad (7)$$

$$\sigma_{xx} = \frac{2\mu}{\lambda} [K\omega - \lambda\varepsilon_{yy} - 2(\lambda + \mu)\varepsilon_{zz}],$$

$$\sigma_{yy} = 2\mu(\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{zz}).$$

Далее нам понадобится выражение для  $\varepsilon_{kk}$ , определим его из (7):

$$\varepsilon_{kk} = \frac{1}{\lambda} \left[ K\omega - 2 \frac{\lambda ph^2 - 2\mu h I_1 + 4\mu I_2}{K h^3} x - \frac{4(2\mu h I_1 - 3\mu I_2 - \lambda ph^2)}{3K h^2} \right]. \quad (8)$$

### ЗАДАЧА О РАСПРОСТРАНЕНИИ РЕАКЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Задача о зажигании и распространении реакции в твердой фазе включает:

уравнение теплопроводности, связанное с деформациями:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \lambda_T \frac{\partial T}{\partial x} + Q \frac{\partial \eta}{\partial t} - 3K\alpha_T T \frac{\partial \varepsilon_{kk}}{\partial t}, \quad (9)$$

где  $\varepsilon_{kk}$  определяется по (8);

уравнение кинетики:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = k_0(1 - \eta) \exp \left( - \frac{E + k_\sigma \sum_i \sigma_{ii} \varepsilon_{ii}}{RT} \right); \quad (10)$$

начальные условия:

$$t = 0: \quad T = T_0, \quad \eta = 0, \quad \varepsilon_{kk} = 0; \quad (11)$$

граничные условия:

$$x = 0: \quad -\lambda_T \frac{\partial T}{\partial x} = q_0 - \alpha(T - T_e), \quad (12)$$

$$x = h: \quad -\lambda_T \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha(T - T_e). \quad (13)$$

Здесь  $c$  — теплоемкость,  $\rho$  — плотность,  $t$  — время,  $\lambda_T$  — теплопроводность,  $x$  — пространственная координата,  $Q$  — тепловой эффект химической реакции,  $k_0$  — предэкспонент,  $\eta$  — концентрация продукта реакции,  $E$  — энергия активации химической реакции,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $q_0$  — плотность теплового потока,  $\alpha$  — коэффициент теплообмена,  $T_e$  — температура окружающей среды,  $k_\sigma$  — коэффициент чувствительности скорости реакции к работе напряжений.

В литературе при описании влияния напряжений на кинетику превращения используют разные понятия: коэффициент чувствительности скорости реакции к работе напряжений, активационный объем  $\Delta V_a$  (который можно преодолеть, совершив работу над системой) и др. По-видимому, это взаимосвязанные понятия. По крайней мере, размерность коэффициента  $k_\sigma$  совпадает с размерностью молярного объема. Для установления соотношения между  $k_\sigma$  и  $\Delta V_a$  требуются дополнительные соображения.

В безразмерных переменных

$$\theta = \frac{T - T_0}{T_* - T_0}, \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad \bar{\omega} = \frac{\omega}{\omega_*},$$

$$\bar{\epsilon}_{kk} = \frac{\epsilon_{kk}}{\epsilon_*}, \quad \bar{\sigma}_{kk} = \frac{\sigma_{kk}}{\sigma_*}, \quad \xi = \frac{x}{x_*}, \quad \bar{P} = \frac{p}{p_*},$$

где

$$T_* = T_0 + \frac{Q}{c\rho}, \quad t_* = \frac{c\rho RT_*^2}{EQk_0} \exp \frac{E}{RT_*},$$

$$\omega_* = 3\alpha_T(T_* - T_0), \quad x_* = \sqrt{\frac{\lambda t_*}{c\rho}},$$

$$\epsilon_* = \frac{3K\alpha_T(T_* - T_0)}{\lambda + 2\mu}, \quad \sigma_* = 3K\alpha_T(T_* - T_0),$$

$$p_* = \mu\alpha_T(T_* - T_0),$$

задача о распространении реакции принимает следующий вид:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{\partial \eta}{\partial \tau} - \delta(\theta + \sigma_T) \frac{\partial \bar{\epsilon}_{kk}}{\partial \tau}, \quad (14)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \frac{1}{\theta_0}(1 - \eta) \exp \frac{\theta - 1 + (1 + \sigma_T)A\delta\Pi}{\beta(\theta + \sigma_T)}, \quad (15)$$

$$\tau = 0: \theta = 0, \eta = 0, \bar{\epsilon}_{kk} = 0, \quad (16)$$

$$\xi = 0: \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \text{Nu}(\theta - \theta_e) - \bar{q}, \quad (17)$$

$$\xi = L: \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = -\text{Nu}(\theta - \theta_e), \quad (18)$$

где

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\epsilon}_{kk}}{\partial \tau} &= \frac{1}{1 - h_1} \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial \tau} + \\ &+ \frac{6h_1}{(3 - 2h_1)(1 - h_1)} \frac{1}{L} \left\{ \left( \frac{\xi}{L} - \frac{2}{3} \right) \frac{\partial \bar{I}_1}{\partial \tau} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{L} \left( \frac{\xi}{L} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial \bar{I}_2}{\partial \tau} \right\}, \\ \Pi &= -(\bar{s}_{xx}\bar{\epsilon}_{xx} + \bar{s}_{yy}\bar{\epsilon}_{yy}), \quad (19) \end{aligned}$$

$$\bar{I}_1 = \int_0^L \bar{\omega} d\xi, \quad \bar{I}_2 = \int_0^L \bar{\omega} \xi d\xi,$$

$$\bar{\omega} = \theta + g\eta.$$

В модель входят безразмерные параметры:

$$A = \frac{k_\sigma Q}{E}, \quad \delta = \frac{(3K\alpha_T)^2(T_* - T_0)}{c\rho(\lambda + 2\mu)},$$

$$\sigma_T = \frac{T_0}{T_* - T_0}, \quad \beta = \frac{RT_*}{E},$$

$$\theta_0 = \frac{E}{RT_*^2}(T_* - T_0) = \frac{1}{\beta(1 + \sigma_T)},$$

$$h_1 = \frac{2\mu}{\lambda + 2\mu}, \quad g = \frac{\alpha_p - \alpha_r}{\alpha_T(T_* - T_0)}, \quad \theta_e = \frac{T_e - T_0}{T_* - T_0},$$

$$\bar{q} = \frac{q_0 x_*}{\lambda_T(T_* - T_0)}, \quad \text{Nu} = \frac{\alpha x_*}{\lambda_T}, \quad L = \frac{h}{x_*}.$$

В соответствии с физическим смыслом входящих в них величин эти параметры характеризуют:  $\sigma_T$  — отношение начальной температуры к величине теплового разогрева;  $g$  — относительное изменение объема в ходе реакции (отношение концентрационной деформации к термической);  $h_1$  — механические свойства вещества;  $\beta$  — энергию активации химической реакции;  $\theta_0$  — температурный напор;  $\bar{P}$  — внешнюю нагрузку;  $\delta$  — коэффициент связанности;  $A$  — коэффициент чувствительности скорости реакции к работе напряжений.

Компоненты тензоров напряжений и деформаций следуют из алгебраических соотношений, представленных в безразмерной форме:

$$\begin{aligned}\bar{e}_{xx} &= \frac{1}{1-h_1} [\bar{\omega} - (1-h_1)\bar{e}_{yy} - \bar{e}_{zz}], \\ \bar{e}_{yy} &= \frac{1}{3-2h_1} \left[ \left( \frac{3(h_1-2)}{3-2h_1} \bar{P} - \frac{6}{L} \left( \bar{I}_1 - \frac{2}{L} \bar{I}_2 \right) \right) \frac{\xi}{L} + \frac{2(2-h_1)}{3-2h_1} \bar{P} + \frac{2}{L} \left( 2\bar{I}_1 - \frac{3}{L} \bar{I}_2 \right) \right], \\ \bar{e}_{zz} &= \frac{1}{3-2h_1} \left[ \left( \frac{3(1-h_1)}{3-2h_1} \bar{P} - \frac{6}{L} \left( \bar{I}_1 - \frac{2}{L} \bar{I}_2 \right) \right) \frac{\xi}{L} - \frac{2(1-h_1)}{3-2h_1} \bar{P} + \frac{2}{L} \left( 2\bar{I}_1 - \frac{3}{L} \bar{I}_2 \right) \right], \\ \bar{s}_{xx} &= \frac{h_1}{1-h_1} \bar{\omega} + \\ &+ \frac{2}{L} \frac{h_1}{1-h_1} \left[ 3 \left( \bar{I}_1 - \frac{2}{L} \bar{I}_2 \right) \frac{\xi}{L} - \left( 2\bar{I}_1 - \frac{3}{L} \bar{I}_2 \right) \right], \\ \bar{s}_{yy} &= \frac{h_1}{3-2h_1} \left( 2 - 3 \frac{\xi}{L} \right) \bar{P}.\end{aligned}$$

### АЛГОРИТМ ЧИСЛЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАДАЧИ

Система уравнений (14)–(18) решена численно с использованием четырехточечной разностной схемы второго порядка аппроксимации по пространственной переменной и первого порядка по времени:

$$\begin{aligned}\frac{\theta_i - \check{\theta}_i}{\Delta\tau} &= \frac{\theta_{i+1} - 2\theta_i + \theta_{i-1}}{\Delta\xi^2} + \\ &+ \frac{1}{\theta_0} (1 - \eta_i) \exp \frac{\theta_i - 1 + (1 + \sigma_T) A \delta \Pi}{\beta(\theta_i + \sigma_T)} - \\ &- \frac{\delta(\check{\theta}_i + \sigma_T)}{1 - h_1} \left[ \frac{\theta_i - \check{\theta}_i}{\Delta\tau} + g \frac{\eta_i - \check{\eta}_i}{\Delta\tau} + \right. \\ &+ \frac{6h_1}{3-2h_1} \frac{1}{L} \left\{ \left( \frac{\xi_i}{L} - \frac{2}{3} \right) \frac{\partial \bar{I}_1}{\partial\tau} - \right. \\ &\left. \left. - \frac{2}{L} \left( \frac{\xi_i}{L} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial \bar{I}_2}{\partial\tau} \right\} \right], \quad (20)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\eta_i - \check{\eta}_i}{\Delta\tau} &= \\ &= \frac{1}{\theta_0} (1 - \eta_i) \exp \frac{\theta_i - 1 + (1 + \sigma_T) A \delta \Pi}{\beta(\theta_i + \sigma_T)}, \quad (21)\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}\frac{\partial \bar{I}_1}{\partial\tau} &= \int_0^L \frac{\bar{\omega} - \check{\omega}}{\Delta\tau} d\xi, \quad \frac{\partial \bar{I}_2}{\partial\tau} = \int_0^L \frac{\bar{\omega} - \check{\omega}}{\Delta\tau} \xi d\xi, \\ \bar{\omega}_i &= \theta_i + g\eta_i.\end{aligned}$$

Для того чтобы привести разностное уравнение теплопроводности к диагональному виду, использовалось представление второго слагаемого в виде ряда Тейлора по малым отклонениям величин от их значений с предыдущего слоя по времени:

$$\begin{aligned}F(\theta, \eta, \Pi) &= F(\check{\theta}, \check{\eta}, \check{\Pi}) + \frac{\partial F}{\partial\theta}(\check{\theta}, \check{\eta}, \check{\Pi})(\theta - \check{\theta}) + \\ &+ \frac{\partial F}{\partial\eta}(\check{\theta}, \check{\eta}, \check{\Pi})(\eta - \check{\eta}) + \frac{\partial F}{\partial\Pi}(\check{\theta}, \check{\eta}, \check{\Pi})(\Pi - \check{\Pi}) + \dots\end{aligned}$$

Вместо  $\eta - \check{\eta}$  взято соответствующее выражение из (21). Интегралы в (19) вычислялись с использованием величин с двух предыдущих временных слоев.

После приведения в (14) с учетом (19) подобных слагаемых перед производной температуры по времени появляется коэффициент

$$C_{eff} = 1 + \frac{\delta(\theta + \sigma_T)}{1 - h_1},$$

который можно трактовать как эффективную теплоемкость.

Слагаемое из (20)

$$Q_{ch} = \frac{1}{\theta_0} (1 - \eta) \exp \frac{\theta - 1 + (1 + \sigma_T) A \delta \Pi}{\beta(\theta + \sigma_T)}$$

есть тепловыделение химической реакции, а оставшиеся слагаемые определяют количество тепла, выделившегося в результате диссипации механической энергии:

$$\begin{aligned}Q_{mech} &= \frac{\delta(\theta + \sigma_T)}{1 - h_1} \frac{6h_1}{3-2h_1} \frac{1}{L} \left\{ \left( \frac{\xi}{L} - \frac{2}{3} \right) \frac{\partial \bar{I}_1}{\partial\tau} - \right. \\ &\left. - \frac{2}{L} \left( \frac{\xi}{L} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial \bar{I}_2}{\partial\tau} \right\}.\end{aligned}$$

Для оценки области изменения параметров модели использовалась система Ti + Ni. На основании справочных данных для нее получены следующие оценки определяющих параметров системы:  $\delta = 0.01 \div 0.06$ ,  $\sigma_T = 0.1 \div 0.2$ ,  $\beta = 0.08 \div 0.1$ ,  $L = 50$ ,  $Nu = 0$ ,  $g = 0.5$ ,  $\bar{P} = 0.01 \div 0.5$ ,  $\bar{q} = 1.0 \div 2.0$ ,  $A = 0 \div 20$ . Справочная литература дает значения предела прочности на разрыв никелида титана  $800 \div 2200$  МПа. Выберем меньшее из этих значений, чтобы быть уверенными, что предел прочности не превышен. Поскольку  $p_* = 750 \div 800$  МПа, будем говорить, что масштабом внешней нагрузки является предел прочности материала.

Ширина пластины  $L$  в расчетах выбрана равной 100 зонам прогрева химической реакции. Для определения ширины зоны прогрева использовалось выражение для профиля Михельсона:

$$T = T_0 + (T_* - T_0) \exp(uX/a),$$

где  $T_*$  — адиабатическая температура горения,  $u$  — скорость фронта горения,  $X$  — расстояние от поверхности горения,  $a$  — коэффициент температуропроводности. Поскольку в зоне прогрева относительный разогрев вещества уменьшается в  $e$  раз при удалении от поверхности горения в сторону исходного вещества на расстояние  $a/u$ , то за характерную ширину зоны прогрева примем величину  $L_{th} = a/u$ . В безразмерном виде имеем

$$\bar{L}_{th} = \frac{L_{th}}{x_*} = \frac{a}{ux_*} = \frac{\lambda t_*}{\rho U x_*^2} = \frac{1}{U},$$

где  $U$  — безразмерная скорость фронта пламени.

Для проверки правильности работы программы проведен расчет для следующего предельного случая: инертная задача без нагружения и без химической реакции,  $L \rightarrow \infty$ . Задача в этом случае имеет точное решение

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

которое воспроизводилось численно с точностью не хуже 1 %.

Была исследована сеточная сходимость. Для этого вычислялось значение температуры в пластине в точке  $\xi = 0$  в момент времени  $\tau = 30$  при различных шагах по времени и пространству. Установлено, что при достижении значений шагов  $\Delta\xi = 0.2$ ,  $\Delta\tau = 0.005$  и дальнейшем их уменьшении значения температуры

отличаются менее чем на 1 %. Поэтому в расчетах использовались указанные значения шагов по пространству и времени.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

При численном исследовании полной модели определялись и анализировались распределения температуры, степени превращения, компонент тензоров напряжений и деформаций в различные моменты времени, эволюция температуры поверхности, скорости химической реакции и эффективных величин  $C_{eff}$ ,  $Q_{ch}$ ,  $Q_{mech}$ ,  $\bar{\omega}$ .

Оказалось, что изменение эффективной теплоемкости в выбранной области изменения параметров может достигать 30 %, что определяется поведением температуры. Соотношение между эффективной теплотой реакции и диссипацией механической энергии может быть различным и зависит от стадии процесса и параметров модели. Однако в течение всего процесса тепловыделение в химической реакции превышает диссипацию энергии не менее чем в 5–8 раз. В условиях постоянного нагрева образца с поверхности  $\xi = 0$  максимальная температура в исследованной области изменения параметров всегда располагалась на этой поверхности.

Скорость фронта реакции рассчитывалась следующим образом. После инициирования химической реакции, о чем судили по характеру тепловыделения, находили координату точки  $\xi_1$ , в которой степень превращения равна  $\eta_{0.5} = 0.5$ . При необходимости использовалась линейная аппроксимация значений функции  $\eta$  по двум соседним точкам. С целью сглаживания кривой скорости через  $10 \div 20$  циклов по времени находили новую точку  $\xi_2$ , соответствующую полупревращению вещества. Скорость распространения фронта реакции определяли как  $U = \frac{\xi_2 - \xi_1}{N\Delta\tau}$ , где  $N$  — число циклов по времени, прошедших с момента определения  $\xi_1$ . Зависимость таким образом определенной скорости фронта от времени при различных значениях коэффициента чувствительности  $A$  приведена на рис. 2 (сплошные линии). Там же показано положение координаты реакционного фронта в зависимости от времени (штриховые линии). Видно, что скорость фронта меняется во времени нелинейно. На кривых 3 и 4 после падения скорости наблюдается максимум, который связан с тем, что фронт реакции прошел достаточно далеко в глубь пла-

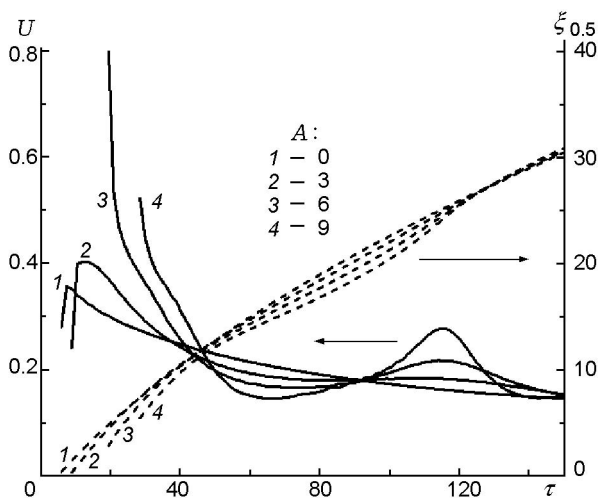


Рис. 2. Эволюция скорости распространения фронта реакции и координаты полупревращения:

$\delta = 0.03, \sigma_T = 0.15, \bar{q} = 1.0, \beta = 0.1, L = 50, Nu = 0, g = 0.5, \bar{P} = 0.01$

стины и выделившееся тепло успело прогреть слой реагента вблизи правой границы. Значение координаты фронта в точке максимума скорости  $\xi = 24.3$ . Увеличивая длину пластины, можно избавиться от влияния границы. Тогда в некоторой области параметров установится стационарный режим распространения реакции.

Варьирование величины  $\bar{P}$  существенно не меняет скорость фронта реакции: внутренние напряжения вследствие теплового расширения и различия свойств реагента и продукта реакции преобладают над внешней нагрузкой.

Для изучаемой модели и в исследованной области изменения параметров отсутствует перегиб на температурной кривой при инициировании реакции, что связано с влиянием напряжений и деформаций, приводящих к уменьшению эффективного химического тепловыделения. Ввиду отсутствия характерного резкого роста температуры момент инициирования реакции фиксировали по достижению степени превращения значения  $\eta = 0.01$  в некоторой точке рассматриваемой области. Поэтому момент инициирования реакции можно лишь условно назвать зажиганием. Замечено, что с увеличением коэффициента чувствительности химической реакции рост температуры поверхности начиная с момента времени  $\tau = 20$  замедляется. Это связано с тем, что координата инициирования химической реакции смещает-

ся в глубь пластины. Так, для  $\delta = 0.03, A = 20$  координата точки зажигания  $\xi_{ign} = 4.2$ . Если  $A = 0$ , то инициирование реакции всегда происходит на поверхности.

Среднее значение степени превращения будем определять по формуле

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

Его изменение во времени показано на рис. 3. Увеличение коэффициента чувствительности химической реакции приводит к ее замедлению на начальной стадии процесса: появляется длительный период индукции, который типичен для реакций в твердой фазе [13]. Однако с течением времени различия между кривыми  $\langle \eta \rangle$  становятся менее существенными, и мы приходим к почти линейной зависимости средней степени превращения от времени. Следовательно, можно ввести еще одно определение скорости превращения:

$$U_\eta = \frac{d}{d\tau} \langle \eta \rangle.$$

На квазистационарной стадии для параметров рис. 3 имеем  $U_\eta \approx 0.003$ , что существенно отличается от значения скорости на рис. 2 для того же интервала времени.

Время полупревращения  $\tau_{0.5}$  определим как время, в течение которого степень превращения достигнет среднего значения  $\langle \eta \rangle = 0.5$ .

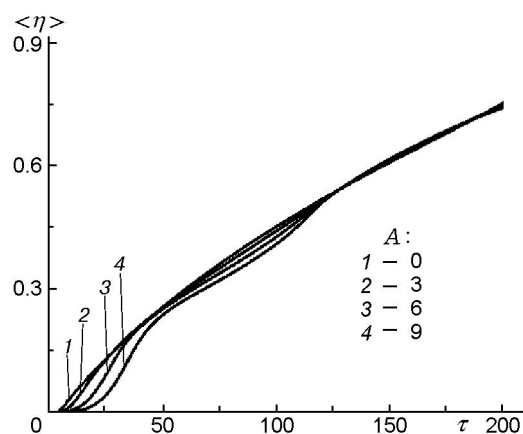


Рис. 3. Зависимость средней степени превращения от времени:

$\delta = 0.03, \sigma_T = 0.15, \bar{q} = 1.0, \beta = 0.1, L = 50, Nu = 0, g = 0.5, \bar{P} = 0.01$

Именно такая характеристика процесса определяется экспериментально при исследовании кинетики реакций [14]. Значение  $\tau_{0.5}$  зависит от коэффициента чувствительности нелинейно, существенно возрастая при увеличении  $A$ . Рост внешней нагрузки до значения, равного половине предела прочности материала на разрыв, приводит к изменению значений  $\tau_{0.5}$  лишь в пределах 10 %.

На рис. 4, 5 представлены характерные распределения инвариантов тензоров напряжений и деформаций. Видно, что при учете связанности кривые напряжений и деформации

несколько различаются, наиболее четко это проявляется в зоне интенсивных химических превращений. На этих рисунках показано также соответствующее распределение степени превращения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена математическая модель распространения твердофазной химической реакции в пластине в условиях внешнего нагружения, учитывающая взаимовлияние механических напряжений и химического превращения (тепловыделения в реакции и различия удельных объемов реагента и продукта). Разработан алгоритм численного исследования модели, и проведено ее параметрическое исследование. Показано, что возникающие в ходе превращения напряжения и деформации играют существенную роль в динамике процесса. Выяснено, что внешняя механическая нагрузка в условиях одноосного растяжения, меньшая по величине половины предела прочности материала на разрыв, не оказывает значительного влияния на ход процесса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции // Соросовский образоват. журн. — 1999. — № 4. — С. 35–39.
2. Чупахин А. П., Сидельников А. А., Болдырев В. В. Влияние возникающих при твердофазных превращениях механических напряжений на их кинетику. I. Общий подход // Изв. СО АН СССР. — Сер. хим. наук. — 1985. — № 17, вып. 6. — С. 31–38.
3. Подлесов В. В., Радугин А. В., Столин А. М., Мержанов А. Г. Технологические основы СВС-экструзии // Инж.-физ. журн. — 1992. — Т. 63, № 5. — С. 525–537.
4. Смоляков В. К., Лапшин О. В. Формирование макроскопической структуры продукта в режиме силового СВС-компактирования // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 2. — С. 26–35.
5. Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Кинетика низкотемпературного радиационного хлорирования хлористого бутила при расстекловывании матрицы // Химия высоких энергий. — 1977. — Т. 11, № 6. — С. 438–442.
6. Овчаренко В. Е., Лапшин О. В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез интерметаллида  $Ni_3Al$  под давлением // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 6. — С. 71–75.

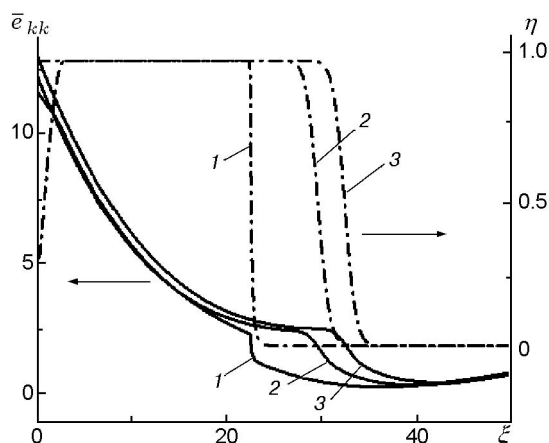


Рис. 4. Распределение инварианта тензора деформаций и степени превращения:

1 —  $\delta = 0.03$ ,  $A = 20$ , 2 —  $\delta = 0.03$ ,  $A = 0$ , 3 —  $\delta = 0$ ,  $A = 20$ ;  $\tau = 144$ ,  $\sigma_T = 0.15$ ,  $\bar{q} = 1.0$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $L = 50$ ,  $Nu = 0$ ,  $g = 0.5$ ,  $\bar{P} = 0.01$

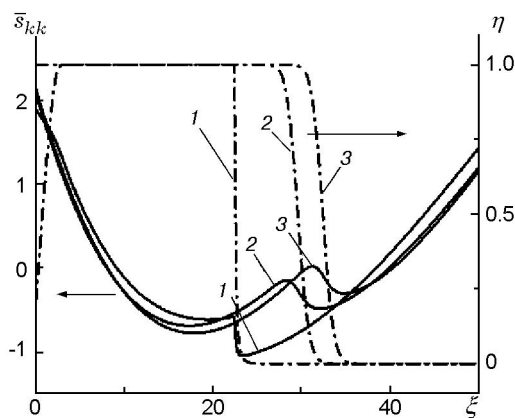


Рис. 5. Распределение инварианта тензора напряжений и степени превращения:

1 —  $\delta = 0.03$ ,  $A = 20$ , 2 —  $\delta = 0.03$ ,  $A = 0$ , 3 —  $\delta = 0$ ,  $A = 20$ ;  $\tau = 144$ ,  $\sigma_T = 0.15$ ,  $\bar{q} = 1.0$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $L = 50$ ,  $Nu = 0$ ,  $g = 0.5$ ,  $\bar{P} = 0.01$



7. Смоляков В. К. О получении мало-пористых продуктов при силовом СВС-компактировании // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 4. — С. 43–48.
8. Столин А. М., Стельмах Л. С., Баронин Г. С., Шапкин К. В. Математическое моделирование процессов реодинамики плунжерной экструзии полимерных материалов // Вестн. ТГТУ. — 2007. — Т. 13, № 3. — С. 747–754.
9. Ковалев О. Б., Петров А. П., Фомин В. М. Горение смесового твердого топлива в условиях статических механических растягивающих напряжений // Физика горения и взрыва. — 1993. — Т. 29, № 4. — С. 20–28.
10. Ковалев О. Б., Петров А. П., Фомин В. М. О влиянии напряженно-деформированного состояния на скорость горения гетерогенных конденсированных систем // Докл. АН. — 1993. — Т. 328, № 6. — С. 709–712.
11. Боли Б., Уайнер А. Теория температурных напряжений. — М.: Мир, 1964.
12. Князева А. О зажигании кристаллов взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 3. — С. 94–105.
13. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. — М.: Мир, 1983.
14. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. — М.: Мир, 1972.

*Поступила в редакцию 12/VI 2009 г.*

---