

ДИФфуЗИОННО-ДЕФОРМАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ РАЗВИТИЯ СФЕРИЧЕСКОГО ЗАРОДЫША ПРОДУКТА ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ

УДК 541+536.46

А. Г. Князева, Я. Г. Донская

Томский государственный университет, 634050 Томск

Предложена математическая модель роста сферического зародыша продукта твердофазной реакции, в которой учитывается взаимовлияние диффузионных и деформационных процессов. Исследованы критические условия роста зародыша, режимы развития реакции в нем. Проведена оценка параметров модели для различных веществ. Выявлена аналогия между этой задачей и задачей об очаговом тепловом воспламенении.

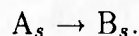
ВВЕДЕНИЕ

Известно, что химическое превращение в системе, где хотя бы один реагент — твердое вещество, не может происходить равновероятно в любой точке пространства [1, 2]. Реакции такого типа начинаются в потенциальных центрах образования продукта реакции, в качестве которых могут выступать структурные неоднородности: несовершенство кристаллической решетки (например, дислокации), включения инородных примесей, малые доли продукта реакции. Места потенциального ускорения реакции становятся зародышами, если в них при определенных условиях скопилось достаточное количество продукта. Дальнейшая судьба зародыша в общем случае зависит как от характера реакции в нем, так и от взаимодействия с соседними зародышами. Характер реакции в зародыше определяется кинетическими и диффузионными факторами, как и скорость твердофазной реакции в целом. Для реакций разных классов это может быть диффузия газообразного реагента к поверхности твердого вещества, диффузия через слой твердофазного продукта реакции, массоперенос газообразного или жидкого продукта в порах или трещинах твердого реагента и т. п. Даже в случае таких простых «реакций», как фазовые переходы в твердых веществах, перекристаллизация, образование и распад твердых растворов [1, 3], весь ход процесса может зависеть от диффузии или другого типа массопереноса — диффузии примеси (например, при образовании феррита из переохлажденного аустенита) или движения дислокаций (например, при полиморфном переходе в олове [1, 4]). В общем случае зародыши продукта могут иметь различную форму (сферическую, дискообразную, нитевидную ...) и могут развиваться с различной скоростью в разных направлениях. Это зависит от особенностей кристаллической структуры веществ и влияния различных физических процессов. Особую роль в образовании и росте зародышей продукта твердофазной реакции играют напряжения и деформации, которые определяют изменение объемной и поверхностной свободной энергий, размножение и движение неоднородностей и в результате способны изменять химические потенциалы реагирующих веществ, а следовательно, скорость и характер реакции.

Исследованию подобных процессов посвящено достаточно большое число теоретических работ (см., например, [5–11]). Но, как правило, роль контролирующих реакцию факторов (диффузии, движения дислокаций, деформаций, напряжений) сводится к изменению кинетической функции [1, 2] и зависимости коэффициента диффузии от концентраций [3, 5]. «Связные» модели, в которых явно анализировались бы возникновение напряжений и деформаций в ходе реакции или фазового перехода и их влияние на ход реакции, в литературе отсутствуют. Отметим [1], что в общем случае модель развития реакции из отдельного зародыша формально соответствует модели полиморфного превращения компактного образца, когда процесс начинается в «точке» объема реагента, и реакции в порошкообразной смеси, которая начинается в отдельном зерне и распространяется в результате продвижения сферической границы раздела. По-видимому, предложенная ниже модель может формально описывать и более сложные процессы.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Предположим, что в твердом веществе протекает реакция, описываемая простейшей суммарной схемой



В качестве вещества B_s могут выступать либо новая фаза вещества A_s , либо суммарный продукт распада твердого раствора, либо газообразный или жидкий продукт реакции разложения, находящийся в метастабильном состоянии [1].

Пусть в начальный момент времени в объеме вещества A_s существует начальный зародыш продукта реакции с эффективным радиусом R_0 и некоторой начальной долей продукта. В изотермических условиях развитие такого зародыша и распространение реакции по всему объему зависят от кинетики реакции и характера массопереноса. Считаем, что зародыш может расти только вдоль радиуса симметрично относительно своего центра. В этом случае изменение концентраций, а также компонентов тензоров напряжений и деформаций зависит только от координаты r и времени t . Полагаем, что продукт реакции никуда не отводится. В этом случае

$$N_p + N_r = N_{p0} + N_{r0} = \text{const}, \quad (1)$$

где N_p , N_r — молекулярные концентрации суммарных реагента и продукта, N_{p0} и N_{r0} — соответствующие начальные величины. Тогда достаточно одного уравнения диффузии, которое в сферической системе координат с учетом связности диффузионных и деформационных процессов имеет вид [12, 13]

$$\frac{\partial N_p}{\partial t} - \phi - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \left[D \gamma \frac{\partial N_p}{\partial r} - \frac{D}{kT} N_p \frac{\partial}{\partial r} \left(\epsilon_{kk} \frac{\partial (Kw)}{\partial N_p} \right) \right] \right\}. \quad (2)$$

Здесь ϕ — кинетическая функция; D — коэффициент самодиффузии продукта (или подвижного компонента), в общем случае зависящий от температуры T ; γ — множитель, зависящий от коэффициента активности данного компонента в смеси веществ и от их концентраций (в простейшем случае можно принять $\gamma \approx 1$); $K = (E/3)/(1 - 2\nu)$ — изотермический модуль объемного сжатия, E — модуль Юнга; ν — коэффициент Пуассона смеси реагента и продукта, в общем случае зависящий от их концентраций; k — постоянная Больцмана; ϵ_{kk} — первый инвариант тензора деформаций; w — относительное изменение локального объема. При условии $\sigma_{kk} = 0$ величина ϵ_{kk} полностью определяется

относительным изменением локального объема вещества вследствие теплового, концентрационного и структурного расширений. Для нашей простейшей реакции в изотермических условиях и при отсутствии разрушения в реакционной зоне имеем

$$w = 3[\alpha_p(N_p - N_{pi}) + \alpha_r(N_r - N_{ri})], \quad (3)$$

где α_p, α_r — коэффициенты концентрационного расширения, индекс i относится к недеформированному состоянию. По своему смыслу α_p, α_r пропорциональны отношению атомных (или молекулярных) объемов соответствующих веществ в своих фазах к сумме таких же объемов в смеси или химическом соединении. Функция источника ϕ в общем случае зависит от температуры (например, согласно закону Аррениуса) и концентраций. Для многих твердофазных реакций справедлива следующая запись [1, 2]:

$$\phi = z N_r^n N_p^m, \quad z = z(T), \quad (4)$$

где n, m — формальные порядки реакции по реагенту и продукту. Функция типа (4) отражает автокаталитический характер многих реакций, когда результат реакции способствует ее ускорению. В принципе, если $m = 0$, то автокатализ может быть обеспечен за счет внутренних механических сил и массопереноса. В большинстве расчетов принято $n = m = 1$.

В сферически симметричной задаче из компонентов тензора деформаций только три отличны от нуля:

$$\varepsilon_{rr} = \frac{\partial u}{\partial r}, \quad \varepsilon_{\varphi\varphi} = \varepsilon_{\theta\theta} = \frac{u}{r}, \quad (5)$$

где u — перемещения. Для компонентов тензора напряжений, отличных от нуля, справедливы соотношения [12]

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} &= \frac{E\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} \varepsilon_{kk} + \frac{E}{1+\nu} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{Ew}{3(1-2\nu)}, \\ \sigma_{\varphi\varphi} = \sigma_{\theta\theta} &= \frac{E\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} \varepsilon_{kk} + \frac{E}{1+\nu} \frac{u}{r} - \frac{Ew}{3(1-2\nu)}, \end{aligned} \quad (6)$$

если напряжения и деформации можно считать упругими.

К (1), (2), (6) должны быть добавлены уравнения равновесия

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{2}{r} (\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}) = 0, \quad (7)$$

если характерное время реакции много меньше времени распространения механических возмущений по зародышу (что, как правило, выполняется), и начальные и граничные условия. Для нашей задачи справедливы условия симметрии в центре:

$$r = 0: \quad \frac{\partial N_p}{\partial r} = \hat{0}, \quad u = 0 \quad (8)$$

— и условие отсутствия возмущений при бесконечном удалении от зародыша. В начальный момент времени имеем

$$t = 0: \quad N_p = \begin{cases} N_{p0}, & |r| \leq R_0, \\ 0, & |r| > R_0. \end{cases} \quad (9)$$

В задаче требуется определить критические условия роста зародыша, а также характер влияния напряжений и деформаций на режимы развития реакции в нем.

Нетрудно показать [12], что основные качественные закономерности влияния напряжений и деформаций на характер массопереноса сохраняются и для деформаций другого типа, например вязкоупругих. Вообще говоря, наличие функции w , связанной с необратимыми процессами, а также зависимость механических свойств от степени превращения, что далее исследовано специально, говорят о несоответствии (6) классическим линейным законам теории упругости.

Отметим, что для реакций, имеющих очень высокую скорость или проходящих в условиях внешних интенсивных воздействий (например, механических), в (7) следует учитывать инерционные силы и конвективные составляющие импульса.

БЕЗРАЗМЕРНЫЕ ПЕРЕМЕННЫЕ

При условии постоянства физико-химических характеристик и с учетом (1) в переменных

$$\bar{w} = \frac{w}{w_*}, \quad y = \frac{N_p}{N_{pi} + N_{ri}}, \quad s_{ij} = \frac{\sigma_{ij}}{\sigma_*}, \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad \xi = \frac{r}{R_0}, \quad \bar{u} = \frac{u}{u_*},$$

где $w_* = 3\alpha_r(N_{pi} + N_{ri})$, $\sigma_* = Kw_*$, $u_* = R_0(1+\nu)\alpha_r(N_{pi} + N_{ri})/(1-\nu)$, $t_* = 1/z(N_{pi} + N_{ri})$, задача (2), (3), (5)–(9) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial y}{\partial \tau} - \phi(y) &= \frac{1}{\delta \xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \left(\frac{\partial y}{\partial \xi} - \omega_0 y \alpha \frac{\partial e_{kk}}{\partial \xi} \right) \right], \\ \bar{w} &= y(\alpha - 1), \quad e_{11} = \frac{\partial \bar{u}}{\partial \xi}, \quad e_{22} = e_{33} = \frac{\bar{u}}{\xi}, \\ s_{11} &= \frac{\partial \bar{u}}{\partial \xi} + 2h_1 \frac{\bar{u}}{\xi} - \bar{w}, \quad s_{22} = s_{33} = h_1 \frac{\partial \bar{u}}{\partial \xi} + (1 + h_1) \frac{\bar{u}}{\xi} - \bar{w}, \\ \frac{\partial s_{11}}{\partial \xi} &+ \frac{2}{\xi} (s_{11} - s_{22}) = 0, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\tau = 0: \quad y = \begin{cases} y_0, & |\xi| \leq 1, \\ 0, & |\xi| > 1, \end{cases} \quad \xi = 0: \quad \frac{\partial y}{\partial \xi} = 0, \quad \bar{u} = 0, \quad \xi \rightarrow \infty: \quad \frac{\partial y}{\partial \xi} = 0, \quad \bar{u} = 0. \quad (11)$$

Здесь $\delta = R_0^2/t_*D$ — квадрат отношения радиуса начального зародыша к характерному диффузионному масштабу; y, y_0 — доля продукта реакции и ее начальное значение в зародыше;

$$\omega_0 = \frac{E}{1-2\nu} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{\alpha_r^2(N_{ri} + N_{pi})}{kT}$$

— коэффициент связности деформационных и диффузионных процессов или безразмерная работа деформационных сил, тратящаяся на ускорение или замедление диффузии, $\alpha = \alpha_p/\alpha_r$ — отношение коэффициентов концентрационного расширения продукта и реагента; $h_1 = \nu/(1-\nu)$. Для деформаций ε_{ij} введен масштаб $\varepsilon_* = \alpha_r(N_{ri} + N_{pi})(1+\nu)/(1-\nu)$, так что $e_{ij} = \varepsilon_{ij}/\varepsilon_*$.

Система уравнений (10) с условиями (11) имеет первый интеграл. Действительно, аналогично обычным задачам теории термоупругости [14], используя соотношения между

напряжениями и деформациями и уравнение равновесия, найдем

$$\frac{\partial e_{kk}}{\partial \xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\frac{\partial \bar{u}}{\partial \xi} + \frac{2}{\xi} \bar{u} \right] = \frac{\partial \bar{w}}{\partial \xi}. \quad (12)$$

Следовательно,

$$\bar{u} = \frac{1}{\xi^2} \left[\int_0^\xi \bar{w} \xi^2 d\xi \right] + C_1 \xi + \frac{C_2}{\xi^2},$$

где C_1, C_2 — постоянные интегрирования. Из условия $\xi \rightarrow 0$ получим $C_2 = 0$. Из условия затухания возмущений в бесконечности следует $C_1 = 0$. В результате для компонентов тензора деформаций имеем

$$e_{11} = \bar{w} - \frac{2}{\xi^3} \int_0^\xi \bar{w} \xi^2 d\xi, \quad e_{22} = e_{33} = \frac{1}{\xi^3} \int_0^\xi \bar{w} \xi^2 d\xi,$$

откуда легко найти и компоненты тензора напряжений. Например,

$$s_{11} = -\frac{2}{\xi^3} h_2 \int_0^\xi \bar{w} \xi^2 d\xi, \quad h_2 = 1 - h_1.$$

Используя (12), уравнение массопереноса представим в виде

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} - \phi(y) = \frac{1}{\partial \xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \left(\frac{\partial y}{\partial \xi} - \omega_0 y \alpha (\alpha - 1) \frac{\partial y}{\partial \xi} \right) \right]. \quad (13)$$

Это позволяет разделить всю задачу на две — анализ чисто «диффузионной» задачи и определение напряжений и деформаций по известному изменению локального объема $\bar{w}(\xi, \tau)$. Формально в столь упрощенной постановке задачи можно выделить эффективный коэффициент диффузии $(1 - \omega_0 y \alpha (\alpha - 1))$.

Решение проведено численно по неявной разностной схеме методом прогонки. Точность расчетов, определенная с помощью экстраполяции на нулевой шаг, составила $2 \div 5\%$.

ПАРАМЕТРЫ ЗАДАЧИ

Кроме y_0 в задаче существуют три параметра δ, α, ω_0 , которые определяют режимы развития реакции. Величина $N_{pi} + N_{ri}$, являющаяся масштабом для концентраций и входящая в параметры α, δ, ω_0 , определяется с помощью формулы

$$N_{pi} + N_{ri} = \frac{\rho}{\mu} N_0, \quad (14)$$

где ρ — плотность исходного вещества, μ — его молярная масса, N_0 — число Авогадро, а коэффициенты концентрационного расширения — по формулам

$$\alpha_r = \frac{\alpha_{r0}}{N_{pi} + N_{ri}}, \quad \alpha_p = \frac{\alpha_{p0}}{N_{pi} + N_{ri}}, \quad (15)$$

где верхние оценки для коэффициентов α_{p0}, α_{r0} следующие:

$$\alpha_{r0} = \frac{1}{3} \frac{\omega_r}{\omega_p + \omega_r}, \quad \alpha_{p0} = \frac{1}{3} \frac{\omega_p}{\omega_p + \omega_r},$$

Таблица 1

Свойства веществ, использованные в оценках
безразмерных параметров (по данным [2, 15–18])

Вещество	E , ГПа	ν	ρ , 10^3 кг/м ³	μ	T_{ph} , К	T_{dec} , К
Al ₂ O ₃	402,84	0,23	3,97	102	1248	—
Fe	222,3	0,292	7,86	55,85	1179	—
Sn	60,1	0,271	5,75	118,69	475,8	—
CaCO ₃	96,5	0,271	2,72	100,1	728	900
NiSO ₄ · 7H ₂ O	26,2	0,322	1,95	280,76	—	~ 350
AgN ₃	4,49	0,45	4,71	149,87	—	515–555
CaSO ₄ · 2H ₂ O	41,0	0,297	2,32	172,14	—	353–383

Примечание. T_{dec} — температура разложения, T_{ph} — температура фазового перехода.

ω_r, ω_p — объемы, которые занимают атомы или молекулы в своих фазах (при более строгом рассмотрении — парциальные атомные объемы, зависящие от состава и температуры). Согласно [4] изменение объема в ходе полиморфного превращения олова составляет ~ 26 %, так что для олова $\alpha = \alpha_p/\alpha_r = 1,26$ и $\alpha_{r0} \leq 0,147$.

Нижней оценкой для реагента, видимо, может быть величина дилатации кристаллической решетки твердого вещества при попадании туда чужеродного атома [12], т. е. $\alpha_{r0} \geq 0,03 \div 0,05$.

Если реакция идет с расширением объема ($\alpha > 1$), изменение локального объема вещества в ходе реакции, естественно, положительное ($\bar{\omega} > 0$). Поэтому следует ожидать замедления диффузионного переноса в зародыше в результате воздействия внутренних механических процессов, как это следует из уравнения (13).

Заметим, что для реакций другого типа (некоторых реакций разложения в твердой фазе или при распаде твердых растворов) параметр α может быть меньше единицы, что приведет к противоположному влиянию напряжений и деформаций на процесс. Для реакций, одним из конечных продуктов которых является газ, вполне реальные значения $\alpha \gg 1$.

Значения параметров ω_0, δ существенно зависят от температуры, при которой взяты для расчетов физические характеристики, входящие в эти комплексы. Так, для Al₂O₃, Fe и Sn, свойства которых при $T = 298$ К помещены в табл. 1, коэффициент связности ω_0 равен соответственно 69; 15,8; 10,98 при указанной выше температуре и $\alpha_{r0} = 0,075$. При $T = 1248, 1674$ и $475,8$ К (температуры фазовых переходов) имеем $\omega_0 = 16,6, 3,98$ и $6,72$ соответственно. Экстраполируя свойства (E, ν) на температуры фазовых переходов, находим $\omega_0 \approx 2,5$ и $5,3$ для Fe и Sn соответственно. В любом случае для этих веществ параметр ω_0 нельзя считать малым. Если учесть, что с увеличением температуры уменьшается и значение безразмерного начального радиуса (вследствие увеличения коэффициента диффузии), то можно прийти к заключению, что в переносе вещества возрастает роль диффузии по сравнению с деформационным переносом.

Значения коэффициента связности для разных веществ приведены в табл. 2 при различных температурах, в том числе при температурах фазовых переходов и температурах реакций разложения.

В соответствии с представленными оценками исследование задачи проводилось в достаточно широкой области изменения параметров, в которой задача оставалась математически корректной.

Таблица 2

Значения безразмерных параметров для некоторых веществ

Вещество	$\omega_0(T_0)$	$\alpha_{T0} = 0,075$		y_*	$\alpha_{T0} = 0,025$		y_*	h_2
		ω_0	$ s_* $		ω_0	$ s_* $		
Al ₂ O ₃	69	16,6	0,72	0,184	1,84	2,16	1,658	0,701
Fe	15,8	3,98	0,564	0,767	0,44	1,692	6,937	0,588
Sn	10,98	6,72	0,611	0,278	0,75	1,833	4,07	0,628
CaCO ₃	30,55	7,73	0,61	0,395	0,86	1,83	3,55	0,628
NiSO ₄ · 7H ₂ O	47,13	40	0,474	0,076	4,44	1,422	0,687	0,525
AgN ₃	8,58	4,59	0,133	0,665	0,51	0,399	5,985	0,182
CaSO ₄ · 2H ₂ O	31,51	24,43	0,542	0,125	2,71	1,626	1,126	0,577

Примечание. $y_* = [\alpha(\alpha - 1)\omega_0]^{-1}$.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РАЗВИТИЯ РЕАКЦИИ В ЗАРОДЫШЕ

Анализ результатов численного счета показал, что в рассматриваемой задаче существует критическое значение начального радиуса зародыша, разделяющего режим ускорения реакции в нем и диффузионное расползание зародыша. В этом смысле задача аналогична задаче об очаговом тепловом воспламенении, где критический радиус (тепловой параметр Франк-Каменецкого) разделяет режимы воспламенения и потухания начального очага разогрева [19, 20]. Поэтому параметр δ будем называть диффузионным аналогом параметра Франк-Каменецкого. На рис. 1 представлены зависимости концентрации продукта в центре зародыша от времени при различных δ , ω_0 и при $\alpha > 1$. Если $\delta < \delta_*$, где δ_* — критическое значение параметра Франк-Каменецкого, то диффузия продукта из зародыша в окружающее вещество преобладает над производством продукта в нем и реакция замедляется. При $\delta > \delta_*$ концентрация продукта в центре растет либо сразу, либо после некоторого расползания зародыша. Такая картина характерна для развития процесса, если $\omega_0 \approx 1$ или если выполнено неравенство

$$\omega_0 y \alpha (\alpha - 1) < 1 \quad (16)$$

в широкой области изменения y . С увеличением коэффициента связности при $\alpha > 1$ диффузионный перенос тормозится действием деформационных сил, и значение δ_* , необходимое для ускорения реакции в зародыше, уменьшается. В этом случае диффузионное расползание зародыша при $\delta < \delta_*$ возможно, пока малы напряжения и деформации, и ничто не препятствует диффузии продукта в окружающее вещество. Так что понятие «критический радиус зародыша» довольно условное. При $\delta < \delta_*$ область, где существует хотя бы малая доля продукта реакции, расширяется. Попадая в непрореагировавшее вещество, продукт может способствовать ускорению реакции по автокаталитическому механизму, что и происходит по истечении достаточно большого времени. Роль дополнительного катализатора ($\alpha < 1$) или ингибитора ($\alpha > 1$) выполняют напряжения и деформации, способствуя диффузии продукта или замедляя ее.

Условимся считать, что значение δ_* таково, что при $\delta < \delta_*$ концентрация продукта в центре зародыша уменьшается в два раза и более по сравнению с начальным значением y_0 до того, как она снова может начать расти.

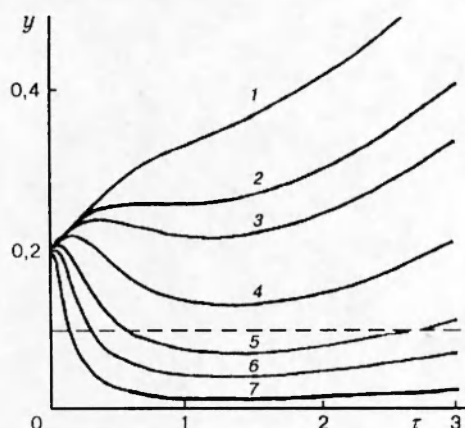


Рис. 1. Изменение концентрации продукта в центре зародыша во времени:

$\alpha = 2$; $\omega_0 = 0,3$; $h_1 = 0,396$; $\delta = 7,5$ (1), 5 (2), 4 (3), 2,5 (4), 1,5 (5), 1 (6), 0,5 (7)

Зависимость параметра δ от коэффициента связности представлена на рис. 2, где отмечены характерные значения ω_0 и δ_* для некоторых веществ. При нарушении условия (16), что возможно при смене параметров (в начальном зародыше) или в некоторый момент времени (при некотором значении y), задача становится математически некорректной и требует специальных методов исследования. В этом случае об эффективном коэффициенте диффузии говорить бессмысленно [21].

Пример пространственного распределения концентраций, иллюстрирующий проведенные рассуждения, для $\delta < \delta_*$ и $\delta > \delta_*$ показан на рис. 3. Штриховая кривая на рис. 3,а соответствует $\alpha = 0,5$, т. е. реакции, идущей с уменьшением объема. Уменьшение α приводит к небольшому расширению зоны реакции вследствие возрастания роли диффузии и к ее ускорению за счет напряжений и деформаций. Можно сказать, что область наиболее

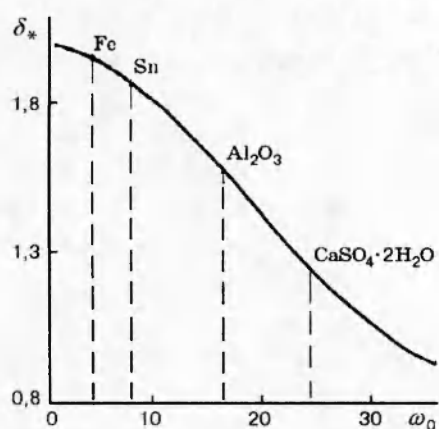


Рис. 2

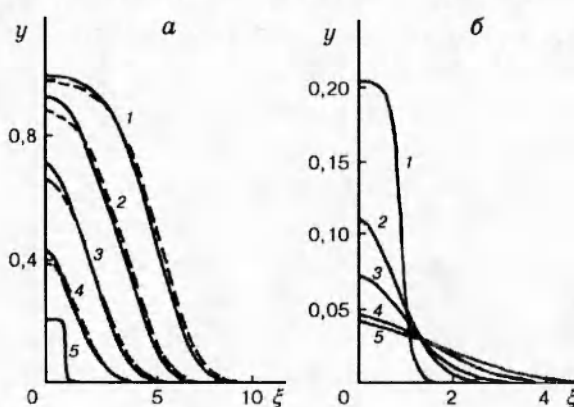


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость критического радиуса зародыша от коэффициента связности:
 $y_0 = 0,1$; $\alpha = 1,26$; $h_1 = 0,396$

Рис. 3. Пространственные распределения концентрации продукта в различные моменты времени:

а — $\delta = 5$, $\omega_0 = 0,3$, $\alpha = 2$ (сплошные линии) и 0,5 (штриховые), $\tau = 12$ (1), 7 (2), 5 (3), 3,2 (4), 0,02 (5); б — $\delta = 1$, $\omega_0 = 0,3$, $\alpha = 2$, $\tau = 0,02$ (1), 0,5 (2), 1,0 (3), 2,5 (4), 3,2 (5)

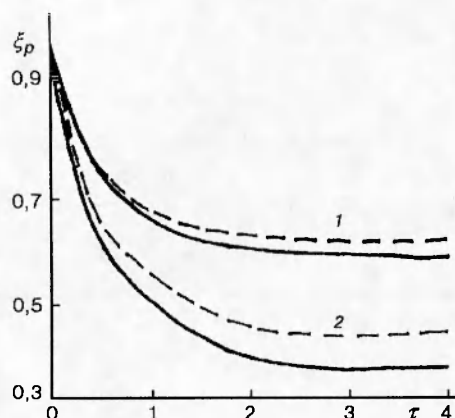


Рис. 4

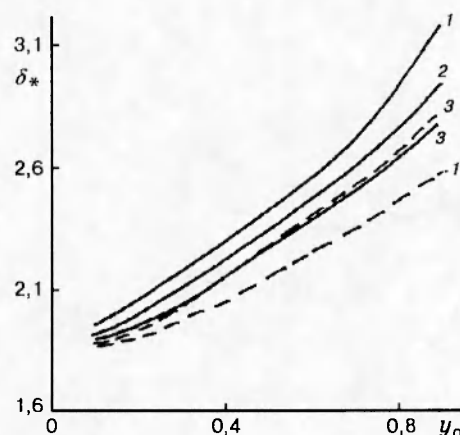


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость текущего радиуса зародыша от времени:

$\delta = 5$, $\omega_0 = 0,3$; $\alpha = 2$ (сплошные линии) и $0,5$ (штриховые); $y_0 = 0,2$ (1) и $0,7$ (2)

Рис. 5. Зависимость критического радиуса от начальной доли продукта реакции:

$\beta = \gamma = 1$ (сплошные линии); $\beta = 2$, $\gamma = 1,166$ (штриховые); $\omega_0 = 0,3$; $\alpha = 0,5$ (1), 1 (2), 2 (3)

интенсивного протекания реакции в зародыше для $\delta > \delta_*$ локализуется в некоторой окрестности $]-\xi_p, \xi_p]$. Величину ξ_p (текущий радиус зародыша) определяли по условию $\dot{\xi}_p = 1$ при $\tau = 0$ и условию $y(\tau, \xi_p) = y_0$ при $\tau > 0$. Штриховые кривые на рис. 4 соответствуют расчетам для реакции, идущей с уменьшением объема. Значение текущего радиуса в большей степени зависит от начальной концентрации продукта в зародыше, чем от других параметров. Естественно, что по мере протекания реакции в зародыше и распространении реакции за его пределы реакционная область расширяется, т. е. «локализация» реакции (практически постоянное значение ξ_p) существует только в течение конечного времени τ_p .

Аналогом температурного напора θ_0 тепловой задачи является начальное значение доли продукта реакции в зародыше, что совместно с радиусом может быть характеристикой химической активности зародыша в реальной ситуации. Зависимость δ_* от y_0 представлена на рис. 5. Видно, что даже в случае малых значений ω_0 влияние коэффициента концентрационного расширения существенно для критических характеристик. Этот параметр наиболее важен для оценки возможных условий разрушения вещества в зоне реакции и определяет совместно с ω_0 режимы распространения реакции из зародыша. В отличие от тепловой задачи, где $\delta_* \sim \ln \theta_0$, здесь зависимость δ_* от y_0 более сильная: $\delta_* \sim y_0^r$, $r > 1$. Заметим, что аналогия между тепловой [19, 20] и диффузионной (10), (11) задачами существует и при $\omega_0 = 0$.

НАПРЯЖЕНИЯ И ДЕФОРМАЦИИ В ЗАРОДЫШЕ

Из аналитического решения следует, что напряжения и деформации полностью определяются изменением локального объема вещества в ходе реакции. Примеры пространственных распределений компонентов тензора напряжений для растущего зародыша показаны на рис. 6. В зависимости от характера реакции (идет она с расширением или уменьшением объема) тип напряжений в зародыше меняется. Так, при $\alpha < 1$ напряжения

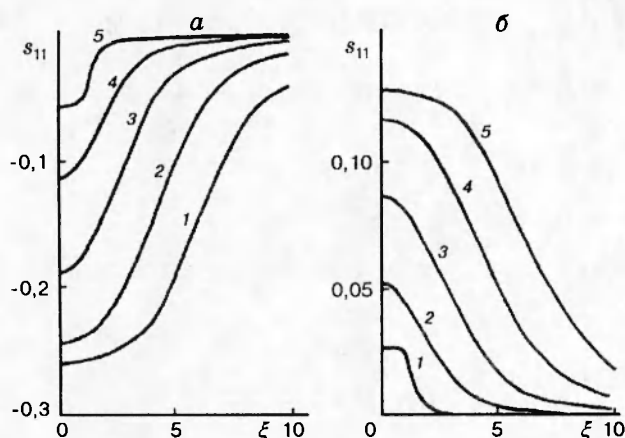


Рис. 6. Радиальные напряжения в окрестности зародыша:

$\omega_0 = 0,3$; $\alpha = 2$ (а) и $0,5$ (б); номерам кривых соответствуют моменты времени на рис. 3, а

внутри зародыша будут растягивающими (см. рис. 6, б), и лишь в малой окрестности $\xi > 1$ $s_{11} < 0$. Если реакция идет с расширением объема (см. рис. 6, а), то напряжения в зародыше сжимающие, причем их величина вполне сравнима с теоретическим пределом прочности многих веществ. Для выбранных веществ в безразмерных переменных предел прочности, принятый приближенно равным $0,1E_r$, есть $s_* = 0,72, 0,564$ и $0,611$ для Al_2O_3 , Fe и Sn, соответственно, если $\alpha_{r0} = 0,075$. Следовательно, стоит ожидать разрушения вещества в зоне реакции, что может повлиять на ее ход. Величина напряжений (и деформаций) возрастает с увеличением коэффициента концентрационного расширения и начальной доли продукта. Так, в момент времени $\tau = 7$ в точке $\xi = 0$ при $\delta = 5$ для $y_0 = 0,2$, $\alpha = 5$ и для $y_0 = 0,7$, $\alpha = 2$ имеем соответственно $s_{11} = -0,69$, $e_{11} = 0,58$ и $s_{11} = -0,28$, $e_{11} = 0,23$.

ПЕРЕМЕННЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Естественно, в ходе химической реакции или фазового перехода меняются свойства вещества. В частности, это относится к модулю упругости и коэффициенту Пуассона. Для определенности примем линейную связь

$$E = E_p y + (1 - y) E_r, \quad \nu = \nu_p y + (1 - y) \nu_r,$$

где индексом p отмечены соответствующие величины для продукта, а индексом r — для реагента. Постановка задача для этого случая приведена в приложении 1.

В модели появляются два новых параметра

$$\gamma = \nu_p / \nu_r \quad \text{и} \quad \beta = E_p / E_r.$$

Численное исследование задачи в достаточно широкой области изменения этих параметров — $\gamma \in [0,85; 1,25]$, $\beta \in [10^{-2}; 10^2]$ — показало, что для реакции, протекающей с расширением объема, влиянием этих параметров на критические характеристики (сплошные и штриховые кривые на рис. 5) и на характер развития реакции в зародыше можно пренебречь. Если реакция идет с уменьшением объема или вещество характеризуется большим значением коэффициента связности (например, при низкой температуре), то роль новых параметров становится более заметной. Так, для $\beta = 2$, $\gamma = 1,17$, $y_0 = 0,8$, $\omega = 0,3$ значение δ_* отличается от соответствующей величины для постоянных свойств ($\beta = \gamma = 1$) приблизительно на 17% (см. рис. 5). Однако качественные закономерности при этом не изменяются.

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ДИФФУЗИИ

Уравнение «диффузии» (2) при условии (16) можно представить в более привычном виде:

$$\frac{\partial N_p}{\partial t} - \phi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \left[D'(N_p) \frac{\partial N_p}{\partial r} \right] \right\},$$

где коэффициент диффузии $D'(N_p)$ является функцией концентраций, температуры, напряжений и деформаций,

$$D'(N_p) = D \cdot \left[1 - \frac{N_p}{kT} 3\alpha_p K \frac{\partial \varepsilon_{kk} / \partial r}{\partial N_p / \partial r} \right].$$

При условии малости второго слагаемого в скобках по сравнению с единицей можно записать

$$D'(N_p) = D_0 \exp[-U/kT],$$

где энергия активации диффузии U зависит от работы напряжений. С учетом равенства (12), представленного в размерных переменных, имеем

$$U = U_0 + \omega_0 \alpha N_p \frac{\partial \bar{\sigma} / \partial r}{\partial N_p / \partial r} kT.$$

Для рассматриваемой простейшей реакции, не сопровождающейся разрушением,

$$U = U_0 + \omega_0 \alpha (\alpha - 1) N_p kT. \quad (17)$$

Следовательно, если такая реакция идет с расширением объема ($\alpha > 1$), напряжения и деформации приводят к увеличению энергии активации диффузии. Если $\alpha < 1$, то, как видно из формулы (17), при условии

$$N_p \approx U_0 / \omega_0 \alpha (1 - \alpha) kT$$

становится принципиально возможной практически безактивационная диффузия ($U \sim 0$).

В первом случае «ускорение» массопереноса возможно по другому каналу [3] — за счет размножения и движения дислокаций в зоне повышенных напряжений или вследствие разрушения — образования трещин или пор.

КОНЕЧНЫЙ ОБРАЗЕЦ

Рассмотрим «гипотетический» кристалл конечного размера с некоторым эффективным радиусом h или $H = h/R_0$, в центре которого находится сферический зародыш. Степень завершения реакции в нем будем характеризовать интегральной величиной

$$Y = \frac{1}{H} \int_0^H y(\xi, \tau) d\xi.$$

Математическая формулировка диффузионной задачи при этом не изменяется (приложение 2).

В этом случае интерес представляет зависимость Y от приведенного времени $\tau/\tau_{0,5}$, где $\tau_{0,5}$ — время полупревращения. Подобного типа зависимости (рис. 7) характерны для экспериментов, проводимых в реальных условиях [1, 2]. Форма кривой $Y(\tau/\tau_{0,5})$ зависит

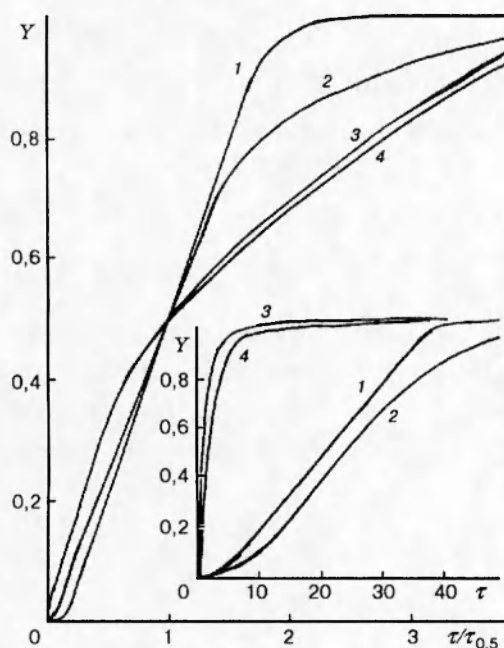


Рис. 7. Зависимость интегральной степени превращения от приведенного времени:

$\phi = y(1 - y)$ (1), $y(1 - y)^2$ (2), $1 - y$ (3) и $(1 - y)^{2/3}$ (4)

от типа кинетической функции и, в меньшей степени, от параметров ω_0 и α . Так, на кинетических кривых 1, 2 отчетливо виден прямолинейный участок, свидетельствующий о стационарном распространении зоны химической реакции вдоль радиуса. На других кинетических кривых такой участок отсутствует. Характер распространения зоны химической реакции вдоль ξ различен и для функций, представленных кривыми 1, 2. Если в первом случае (для используемого набора параметров) сначала происходит полное превращение в центре зародыша, а затем зона реакции распространяется параллельно самой себе (до окончания стационарного участка), то во втором случае «допревращение» в центре происходит и тогда, когда реакцией охвачен весь образец (на рисунках не показано).

РАЗРУШЕНИЕ В РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЕ

Рассмотрим задачу, учитывая явное разрушение в зоне реакции. В соответствии с [13] относительное изменение удельного объема в ходе реакции для $\sigma_{kk} = 0$ будет иметь вид

$$w = 3[(N_{pi} + N_{ri})y(\alpha_p - \alpha_r) + \alpha_s(\eta - \eta_0)], \quad (18)$$

где α_s — коэффициент структурного расширения, $\alpha_s < 0$; η , η_0 — текущая и начальная доли повреждений или эффективная пористость:

$$\eta = V_p/V_0, \quad \eta_0 = V_{p0}/V_0,$$

V_p — удельный объем повреждений.

Аналогично предыдущему найдем

$$\frac{\partial e_{kk}}{\partial \xi} = \frac{\partial \bar{w}}{\partial \xi} = (\alpha - 1) \frac{\partial y}{\partial \xi} + \alpha_s \frac{\partial \eta}{\partial \xi}, \quad \alpha_s = \frac{\alpha_s}{\alpha_r(N_{pi} + N_{ri})}.$$

В этом случае уравнение переноса принимает вид

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} + \phi(y) = \frac{1}{\delta \xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \frac{\partial y}{\partial \xi} - \xi^2 \omega_0 y \alpha (\alpha - 1) \frac{\partial y}{\partial \xi} \right] - \frac{1}{\delta \xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \omega_0 y \alpha \alpha_s \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \right]. \quad (19)$$

Используем для доли повреждений закон, достаточно популярный в механике разрушения [22]:

$$\frac{\partial V_p}{\partial t} = \begin{cases} (-p/\alpha)[V_p + V_* e^{-p/p_*}], & p < 0, \\ 0, & p \geq 0, \end{cases}$$

где p — напряжение, под действием которого происходит накопление повреждений; α — коэффициент динамической вязкости; p_* , V_* — параметры модели. Величину V_* отождествим с начальным объемом повреждений, $V_* = V_{p0}$, а $|p_*|$ — с пределом прочности, $p_* = -p_0 = 0,1 E_T$. Напряжение определим как $p = (1/3)\sigma_{kk}$. В безразмерных переменных имеем

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \begin{cases} (-s/k_s)[\eta + e^{-s/s_*}], & s < 0, \\ 0, & s \geq 0, \end{cases} \quad (20)$$

где $k_s = \xi/\sigma_* t_*$, $s = (1/3)s_{kk}$, $\eta < 1$.

Решение задачи (19), (20) с условиями (11) и $\eta(\xi, 0) = \eta_0$ проведено численно по неявной разностной схеме методом прогонки с линеаризацией по Ньютону на каждом временном слое.

Вообще говоря, смысл параметров, входящих в (20), да и сам закон накопления повреждений для данной задачи довольно условны и требуют специальных оценок и обоснования для веществ различного типа. Ограничимся здесь лишь качественными рассуждениями.

Заметим, что в реальных веществах напряжения не могут достигать сколь угодно больших значений. При некотором значении σ_f механическое поведение вещества кардинально меняется, и линейные соотношения между компонентами тензоров напряжений и деформаций типа $\sigma_{ij} = 2\mu\epsilon_{ij} + \delta_{ij}\lambda\epsilon_{kk}$ перестают выполняться. В обычных задачах механики, где механические процессы непосредственно не связаны с процессами иного типа, для описания реального механического поведения тел наличие ограничений на σ_{ij} приводит к необходимости введения σ_f как параметра и к построению особого рода моделей. Величина σ_f зависит от условий механического нагружения и от свойств веществ.

Второе замечание касается возможного реального значения η . Для того чтобы можно было говорить о твердом веществе, величина η должна быть достаточно малой. В механике разрушения резкий рост удельного объема повреждений η/η_0 связывают с разнообразными критериями разрушения, соответствующими законам накопления η различного типа. В соответствующих моделях параметры α , p_* и им подобные определяют из условия согласования теории и эксперимента и опять же вводят специальные ограничения на σ_{ij} и η .

В связной модели такие ограничения не требуется вводить специально; их наличие обеспечивается за счет других параметров, входящих в связную модель. Положим, что закон (20) и соответствующие параметры определены независимым образом. Тогда, варьируя значение коэффициента концентрационного расширения α_s , получим, что и напряжения, и удельный объем повреждений не превышают своих предельных значений s_f и η_f , определяемых другими параметрами. (Возможно, что s_f не тождественно пределу текучести.) Так, для $\omega_0 = 2,71$, $\alpha = 1,26$, $s_* = -1,626$, $h_2 = 0,577$, $k_s = 3$, $\sigma = 5$ и $\alpha_s = 0$ напряжения в веществе s_f достигают величины $-0,1$, а η_f — единицы, что нереально.

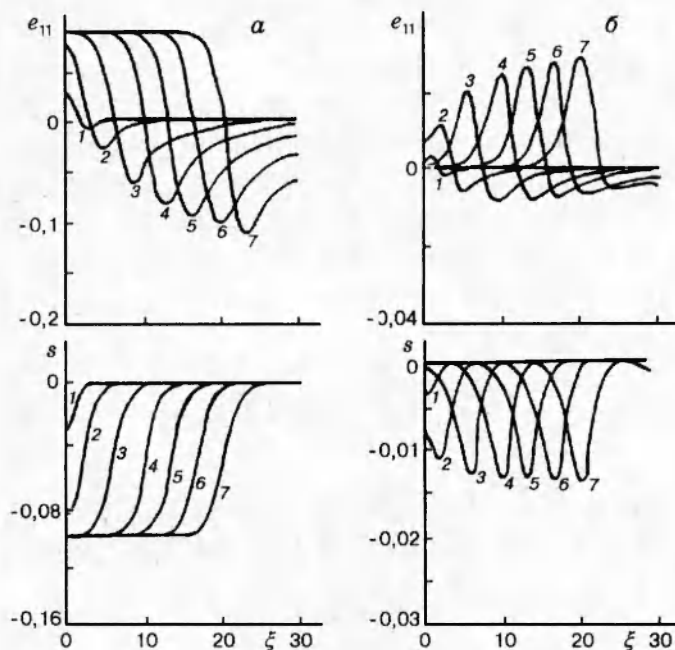


Рис. 8. Распределение напряжений и деформаций в образце в различные моменты времени:

$\omega_0 = 2,71$; $\alpha = 1,26$; $s_* = -1,626$; $\delta = 5$; $h_2 = 0,577$; $\tau = 4$ (1), 12 (2), 22 (3), 32 (4), 48 (5), 56 (6), 72 (7); $x_s = 0$ (a), $-1,5$ (б)

Малое значение $x_s = -0,05$ немного меняет значение s_f ($s_f \approx -0,08$), но не сказывается на η . Для $x_s = -0,5$ и $-1,5$ имеем соответственно $s_f = -0,033$, $\eta_f = 0,53$ и $s_f = -0,014$, $\eta_f = 0,183$. Для сравнения на рис. 8 показаны распределения компонентов деформаций e_{11} и напряжения s для $x_s = 0$ и $-1,5$ в различные моменты времени. Ограниченные значения s_f и η_f физически связаны с разным характером концентрационных и структурных напряжений и механической «разгрузкой» зоны реакции ($s = 0$) при значении $\eta = \eta_s$.

Четкую закономерность во влиянии x_s на кинетику собственно превращения в данной модели установить не удастся, что связано с двояким влиянием этого параметра на массоперенос. С одной стороны, увеличение x_s приводит к увеличению нового слагаемого в уравнении (19), а с другой — уменьшает η , так что в целом влияние x_s заметно мало.

Накопление повреждений может стать заметным при явном учете их роли, например, в кинетике реакции или в случае больших значений коэффициента связности. Последнее, как отмечалось выше, приводит к смене типа уравнения и требует специального исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная модель является достаточно простой и отражает лишь общие черты явления в целом. Так, известно, что важную роль в характере роста зародышей, изменении их формы, которая далеко не обязательно симметрична, играют структурные особенности кристаллической решетки: характер и ориентация отдельных связей в кристалле, наличие примесей, точечных дефектов, дислокаций [2]. Более того, для каждого вещества важную роль в образовании и росте зародышей играют дислокации лишь определенного типа. Описать подобные эффекты, а тем более дать прогноз характера развития реакции

для вещества с конкретной заданной структурой предложенная в статье модель не в состоянии. По-видимому, первым шагом в этом направлении может стать учет в модели среды (на основе которой построена модель зародыша с диффузионно-контролируемой твердофазной реакцией) неких новых параметров, которые иногда называют дополнительными или внутренними. Тогда радиус зародыша, на развитие которого оказывают влияние дополнительные параметры, нужно будет понимать в некотором «эффективном» смысле. Разумеется, еще более полная модель должна строиться с учетом анизотропии среды и не будет сводиться к центрально-симметричной постановке. Подобные задачи представляют самостоятельный интерес и требуют специального исследования.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

МОДЕЛЬ С МЕНЯЮЩИМИСЯ В ХОДЕ РЕАКЦИИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Принимая для определенности линейную зависимость модуля упругости и коэффициента Пуассона от степени превращения вещества:

$$E = E_p y + (1 - y)E_r, \quad \nu = \nu_p y + (1 - y)\nu_r,$$

придем к математической формулировке задачи в безразмерных переменных:

$$\begin{aligned} \frac{\partial y}{\partial \tau} - \phi(y) &= \frac{1}{\delta \xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \xi^2 \left[\frac{\partial y}{\partial \xi} - \omega_0 y \frac{\partial}{\partial \xi} \left[e_{kk} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{f_1}{f_3} \bar{w} \right) \right] \right] \right\}, \\ \frac{\partial s_{11}}{\partial \xi} + \frac{2}{\xi} (s_{11} - s_{22}) &= 0, \quad s_{11} = h_1 \frac{f_1 f_2}{f_3 f_4} e_{kk} + (1 + h_1) \frac{\partial \bar{u}}{\partial \xi} \frac{f_1}{f_4} - \bar{w} \frac{f_1}{f_3}, \\ s_{22} = s_{33} &= h_1 \frac{f_1 f_2}{f_3 f_4} e_{kk} + (1 + h_1) \frac{\bar{u}}{\xi} \frac{f_1}{f_4} - \bar{w} \frac{f_1}{f_3}, \end{aligned}$$

$$\tau = 0: \quad y = \begin{cases} y_0, & |\xi| \leq 1, \\ 0, & |\xi| > 1; \end{cases} \quad \xi = 0: \quad \frac{\partial y}{\partial \xi} = 0, \quad \bar{u} = 0, \quad \xi \rightarrow \infty: \quad \frac{\partial y}{\partial \xi} = 0, \quad \bar{u} = 0,$$

где

$$e_{kk} = \frac{\partial \bar{u}}{\partial \xi} + 2 \frac{\bar{u}}{\xi},$$

а параметры задачи включают свойства исходного вещества:

$$\omega_0 = \frac{E_r}{1 - 2\nu_r} \frac{1 + \nu_r}{1 - \nu_r} \frac{\alpha_r^2 (N_{ri} + N_{pi})}{kT}, \quad h_1 = \frac{\nu_r}{1 - \nu_r}.$$

Функции f_i , $i = 1, 2, 3, 4$, зависят от степени превращения y и двух новых параметров $\gamma = E_p/E_r$ и $\beta = \nu_p/\nu_r$:

$$\begin{aligned} f_1 &= y(\gamma - 1) + 1; \quad f_2 = y(\beta - 1) + 1; \quad f_3 = 1 - \frac{2h_1}{1 - h_1} y(\beta - 1); \\ f_4 &= 1 + h_1 y(\beta - 1). \end{aligned}$$

В этом случае первый интеграл найти не удастся, и задача полностью решается численно.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

НАПРЯЖЕНИЯ И ДЕФОРМАЦИИ В КОНЕЧНОМ ОБРАЗЦЕ

Для конечного образца становятся принципиальными условия на его внешней поверхности. Решение уравнения (12) содержит теперь дополнительное слагаемое, которое приближается к нулю при больших значениях радиуса образца H :

$$\bar{u} = \frac{1}{\xi^2} \int_0^\xi \bar{w} z^2 dz + C_1 \xi, \quad C_1 \neq 0.$$

В этом случае для компонентов тензора деформаций, отличных от нуля, имеем

$$e_{11} = \bar{w} - \frac{2}{\xi^3} \int_0^\xi \bar{w} z^2 dz + C_1, \quad e_{22} = e_{33} = \frac{1}{\xi^3} \int_0^\xi \bar{w} z^2 dz + C_1,$$

следовательно,

$$e_{kk} = \bar{w} + 3C_1, \quad \frac{\partial e_{kk}}{\partial \xi} = \frac{\partial \bar{w}}{\partial \xi},$$

и уравнение диффузии не изменяется.

Значение постоянной интегрирования C_1 зависит от условия при $\xi = H$. Если внешняя граница закреплена, то условие $\bar{u} = 0$ при $\xi = H$ дает

$$C_1 = \frac{1}{H^3} \int_0^H \bar{w} z^2 dz. \quad (2.1)$$

Если внешняя граница свободна, то условие $s_{11} = 0$ приводит к иному значению постоянной C_1 :

$$C_1 = -\frac{2(1-h_1)}{1+2h_1} \frac{1}{H^3} \int_0^H \bar{w} z^2 dz. \quad (2.2)$$

Соответственно меняются и выражения для отличных от нуля компонентов тензора напряжений. Давление s теперь находим по формуле

$$s = -\frac{1}{3} s_{kk} = \frac{2}{3} (1-h_1) \bar{w} - (1-2h_1) C_1.$$

Для небольших H различие в (2.1) и (2.2) может быть существенно для процесса разрушения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972.
2. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983.
3. Любов Б. Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. М.: Наука, 1981.

4. Матвиенко А. А., Сидельников А. А., Болдырев В. В. Размерный эффект при полиморфном превращении олова, обусловленный релаксацией механических напряжений // Физика твердого тела. 1994. Т. 36, № 11. С. 3194–3201.
5. Любов Б. Я. Кинетическая теория фазовых превращений. М.: Металлургия, 1969.
6. Вашуков С. И. К теории образования зародышей переменного состава // Журн. физ. химии. 1950. Т. 64, № 3. С. 772–779.
7. Куклин Р. Н., Кузьмин В. Н. Зародышеобразование при фазовом переходе кристалл–жидкость // Физика твердого тела. 1991. Т. 33, № 8. С. 2400–2412.
8. Нишапов В. П., Собянин А. А. Новый подход к кинетике роста зародышей при фазовых переходах первого рода // Физика твердого тела. 1992. Т. 34, № 11. С. 3390–3398.
9. Буевич Ю. А., Третьяков М. В., Федотов С. П. Модель стохастического роста островков новой фазы на поверхности твердого тела // Докл. АН СССР. 1991. Т. 321, № 5. С. 1005–1008.
10. Буевич Ю. А., Третьяков М. В. Заполнение твердой поверхности новой фазой в условиях снятия метастабильности растущими зародышами // Докл. АН СССР. 1992. Т. 323, № 2. С. 306–310.
11. Буевич Ю. А., Иванов А. О. Об эволюции системы зародышей, растущих в диффузионном режиме с флуктуирующими скоростями // ПМТФ. 1993. № 2. С. 106–113.
12. Еремеев В. С. Диффузия и напряжения. М.: Энергоатомиздат, 1984.
13. Князева А. Г. Связные уравнения тепло- и массопереноса в химически реагирующей твердой смеси с учетом деформирования и разрушения // ПМТФ. 1996. № 3. С. 97–108.
14. Тимошенко С. П., Гудьер Дж. Теория упругости. М.: Наука, 1979.
15. Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев: Наук. думка, 1982.
16. Свойства элементов: Справочник. В 2 т. М.: Металлургия, 1976.
17. Дубровский И. М., Егоров Б. В., Рябошапка К. П. Справочник по физике. Киев: Наук. думка, 1986.
18. Баум Ф. А., Орленко Л. П., Станюкович К. П. и др. Физика взрыва. М.: Наука, 1975.
19. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
20. Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Гонтковская В. Т. Задача об очаговом тепловом взрыве // Докл. АН СССР. 1963. Т. 148, № 3. С. 380–388.
21. Князева А. Г. Режимы развития из начального зародыша твердофазной реакции, лимитируемой диффузией // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 4. С. 71–76.
22. Ахмадеев Н. Х. Динамическое разрушение твердых тел в волнах напряжений. Уфа, 1988.

*Поступила в редакцию 14/IX 1995 г.,
в окончательном варианте — 20/VIII 1996 г.*
