

УДК 536.46

**СТАЦИОНАРНАЯ ВОЛНА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ
В ДЕФОРМИРУЕМОЙ СРЕДЕ С КОНЕЧНЫМ ВРЕМЕНЕМ
РЕЛАКСАЦИИ ТЕПЛОвого ПОТОКА***А. Г. Князева, Е. А. Дюкарев**Томский государственный университет,
634050 Томск*

Предложена модель распространения стационарного фронта химической реакции в деформируемой среде с учетом релаксации тепла. В модели учтены возможные деформации вещества вследствие теплового расширения и различия свойств реагента и продукта и их влияние на поле температур. Показано, что релаксация теплового потока и «связность» температурных и деформационных полей проявляется через изменение теплоемкости, эффективной теплопроводности вещества и суммарного теплового эффекта химической реакции. В модели реакции нулевого порядка существуют две скорости фронта: одна из них близка к скорости «тепловой» автоволны, другая больше скорости звука и связана с влиянием деформационных сил. Дополнительные решения при наличии релаксационных эффектов появляются в модели в случае реакции первого порядка.

Самораспространение волны хрупкого разрушения, обусловленное протеканием в твердом теле химического превращения, наблюдалось в [1, 2]. Для таких реакций характерен новый тип обратной связи, отличной от обычно исследуемой в процессах горения [3, 4]: упругие натяжения, создающиеся в ходе реакции вследствие различия свойств веществ и высоких температурных градиентов, нарушают сплошность образцов и способствуют ускорению химической реакции. Экспериментальные данные показывают, что ускорение реакции именно на новой поверхности образующихся трещин маловероятно [3], а нетепловой характер воспламенения и распространение волны низкотемпературной химической реакции с высокой скоростью связаны с влиянием избыточной свободной энергии на энергию активации. Такое предположение позволяет говорить о двух механизмах возбуждения реакции — тепловом и деформационном [5].

Тепловые модели твердофазных реакций с источником особого типа, возникающим при критическом значении градиента температуры (что формально определяет условие разрушения во фронте и возбуждение реакции), и анализ устойчивости соответствующей стационарной волны реакции представлены в [6–8]. В [9] предложена модель другого типа: скорость химического тепловыделения считается явно зависящей как от температурного градиента, так и от температуры и начальной концентрации активных центров. Здесь же указывается на сильное влияние теплоемкости при низких температурах на распространение тепловой волны. В [10] обнаружено, что при определенных условиях в модели автоволны с источником типа [6, 7] режимы с высокой скоростью существуют только благодаря наличию в среде эффектов памяти (или при учете конечности времени релаксации теплового потока t_r). Модель волны твердофазной реакции, явно учитывающая связь тепловых и деформационных процессов, проанализирована в [11].

Тепловая модель горения с дополнительным нехимическим источником тепла [12] также может быть интерпретирована как одна из возможных моделей реакций с разрушением во фронте. В этой работе «явные»

волны разрушения или напряжений не рассматриваются. Распространение фронта терморазложения с конечным временем релаксации и волной напряжений, как следствие тепловой волны (без обратной связи), исследовано в [13]. Здесь же отмечено, что скорость такого реакционного фронта v_n может быть как больше, так и меньше скорости звука в твердом теле c .

Основные соотношения

Попытаемся объединить все названные подходы в одной модели, принимая во внимание, что скорость релаксации теплового потока по порядку величины вполне сравнима со скоростью распространения упругих возмущений. Уравнение энергии в твердом теле может быть представлено в виде [14]

$$T \frac{\partial s}{\partial t} = -\operatorname{div} q + Q_0 W, \quad (1)$$

где s — энтропия единицы объема; q — плотность теплового потока; Q_0 и W — интенсивность и скорость тепловыделения. В деформируемой среде с переменным числом частиц роль термодинамического потенциала играет свободная энергия системы F , которую можно представить в виде ряда по степеням инвариантов тензора деформаций [14]. Использование эмпирических законов (в частности, первого и второго законов Гука) приводит к соотношению [15]

$$F = F_0 - \frac{v - v_0}{v_0} \left(\lambda + \frac{2}{3} \mu \right) \varepsilon_{kk} + \mu \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{\lambda}{2} \varepsilon_{kk}^2, \quad (2)$$

откуда

$$s = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\varepsilon_{ij}, v} = s_0 + \varepsilon_{kk} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{v - v_0}{v_0} \left(\lambda + \frac{2}{3} \mu \right) \right) - \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} \frac{\partial \mu}{\partial T} - \frac{1}{2} \varepsilon_{kk}^2 \frac{\partial \lambda}{\partial T},$$

в результате вместо (1) имеем

$$T \frac{\partial s_0}{\partial T} + T \frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_{kk} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v - v_0}{v_0} \left(\lambda + \frac{2}{3} \mu \right) \right) - T \frac{\partial}{\partial T} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} \frac{\partial \mu}{\partial T} - T \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial T} \varepsilon_{kk}^2 \frac{\partial \lambda}{\partial T} = -\operatorname{div} q + Q_0 W,$$

где ε — деформация; T — температура; $(v - v_0)/v_0$ — относительное изменение удельного объема; производная $\partial s_0/\partial T$ есть $(c_\varepsilon \rho/T) \partial T/\partial t$; λ , μ — коэффициенты Ламэ; c_ε — удельная теплоемкость при постоянной деформации, эквивалентная в линейной теории теплоемкости при постоянном объеме. Относительное изменение удельного объема для реакции простейшего типа $A_s \rightarrow B_s$ есть [11]

$$\frac{v - v_0}{v_0} = 3(\alpha_T(T - T_0) + \Delta\beta y).$$

Здесь α_T — коэффициент линейного теплового расширения; $\Delta\beta$ — разность коэффициентов концентрационного расширения продукта и реагента; y — степень превращения. Использование линейного закона Фурье для теплового потока $q = -\lambda_T \nabla T$ приводит к обычному уравнению теплопроводности с дополнительным слагаемым, учитывающим связь процесса теплопроводности с деформированием вещества. Если воспользоваться

нелинейным соотношением [16] $q = -\lambda_T \nabla T + t_r \partial q / \partial t$, учитывающим конечность времени релаксации теплового потока, то уравнение энергии в форме обобщенного уравнения теплопроводности примет вид

$$\left[1 + t_r \frac{\partial}{\partial t}\right] \left[c_\varepsilon \rho \frac{\partial T}{\partial t} + T \frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_{kk} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v - v_0}{v_0} \left(\lambda + \frac{2}{3} \mu \right) \right) - Q_0 W \right] = \operatorname{div} \lambda_T \nabla T. \quad (3)$$

Уравнение для степени превращения запишем в предположении, что для твердофазной реакции, протекающей с высокой скоростью согласно простейшей кинетической схеме, потоками веществ можно пренебречь:

$$\frac{\partial y}{\partial t} = W = k_0 \Psi_1(y) \cdot \Psi_2(T, \Pi), \quad (4)$$

где k_0 — предэкспонент; Π — работа внешних по отношению к химической связи сил при постоянной температуре. Зависимость скорости химической реакции от температуры и работы сил деформации примем в виде [5, 17]

$$\Psi_2(T, \Pi) = \exp \left[- \frac{E_0 + (K \mu_0 / \rho) \Pi}{RT} \right], \quad (5)$$

где μ_0 — молярная масса; K — некий структурный коэффициент, характеризующий чувствительность реакции данного типа к работе деформационных сил $\Pi = -\varepsilon_{ij} \sigma_{ij}$; σ_{ij} — компоненты тензора напряжений. В (5) учтено, что при постоянной температуре работа совершается за счет убыли свободной энергии системы, что отражает деформационный механизм возбуждения реакции. Величины σ_{ij} найдем из обобщенного закона Гука, который следует из (2):

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{T, y} = \lambda \varepsilon_{ij} + \left(2\mu \varepsilon_{kk} - \frac{v - v_0}{v_0} \left(\lambda + \frac{2}{3} \mu \right) \right) \delta_{ij}, \quad (6)$$

где $\delta_{ij} = 1$, если $i = j$, и $\delta_{ij} = 0$, если $i \neq j$.

Выписанные уравнения должны быть дополнены уравнением равновесия с учетом инерционных сил, так как нас интересуют реакции с высокими скоростями $v_n \sim c$. Если $v_n \ll c$, влияние инерционных сил может проявиться в (5). Уравнения имеют вид

$$\sigma_{ij,j} + X_i = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2}, \quad (7)$$

где u_i — перемещения точек среды, с которыми связаны деформации: $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} = (u_{i,j} + u_{j,i})/2$. Заметим, что для медленных реакций в твердой фазе, лимитируемых диффузией, более типичны модели с релаксацией массовых (концентрационных) потоков [18]. Это связано с большим значением времени релаксации процесса массопереноса (по сравнению с t_r).

Стационарная модель

Пусть плоский фронт реакции движется влево. В этом случае можно перейти к уравнениям одноосной деформации, когда от нуля отлична только одна компонента вектора перемещений (перпендикулярная фронту) и одна компонента тензора деформаций. В системе координат, связанной с фронтом реакции, уравнения (3), (4), (7) примут вид

$$\left[1 + t_r \frac{\partial}{\partial t} + t_r v_n \frac{\partial}{\partial x}\right] \left[c_\varepsilon \rho \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_n \frac{\partial T}{\partial x} \right) + T \left[\frac{\partial}{\partial t} + v_n \frac{\partial}{\partial x} \right] \times \right. \\ \left. \times \left[\varepsilon_{kk} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v - v_0}{v_0} \left(\lambda + \frac{2}{3} \mu \right) \right) - Q_0 W \right] \right] = \frac{\partial}{\partial x} \lambda_T \frac{\partial T}{\partial x},$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} + v_n \frac{\partial y}{\partial x} = k_0 \Psi_1(y) \Psi_2(T, \Pi), \quad (8)$$

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

В случае одноосной деформации от нуля отличны три компоненты тензора напряжений:

$$\sigma_{xx} = (\lambda + 2\mu) \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{v - v_0}{v_0} \left(\lambda + \frac{2}{3} \mu \right), \quad (9)$$

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

Естественным было бы для образца конечной толщины и длины (например, для стержня) рассматривать упругую задачу в двумерной постановке. Полагая, что боковые поверхности образца закреплены так, что деформации в направлении yz исключены, для простых оценок ограничимся случаем одноосной деформации и мысленно устремим концы образца к бесконечности так, чтобы при $x \rightarrow -\infty$ были справедливы условия для невозмущенного реагента $T = T_0$, $y = 0$, а при $x \rightarrow +\infty$ выполнялось $\partial T / \partial x = 0$, $y = 1$. Для одноосной деформации от нуля отлична только одна компонента тензора ε_{ij} — это $\varepsilon_{xx} = \partial u / \partial x$. Тогда для ненагруженного внешними силами образца из закона Гука для невозмущенного вещества получим $(\lambda + 2\mu) \partial u / \partial x \Big|_{x \rightarrow -\infty} = 0$.

Предположим, что с течением времени волна «горения» выходит на стационарный режим, так что распределения температуры и степени превращения в ней будут удовлетворять системе уравнений

$$\left[1 + t_r v_n \frac{d}{dx} \right] \left[c_\varepsilon \rho v_n \frac{dT}{dx} + T v_n \frac{d}{dx} \times \right. \\ \left. \times \left[\varepsilon_k \frac{d}{dT} \left(\frac{v - v_0}{v_0} \left(\lambda + \frac{2}{3} \mu \right) \right) - Q_0 W \right] \right] = \frac{d}{dx} \lambda_T \frac{dT}{dx}, \quad (10)$$

$$v_n \frac{dy}{dx} = k_0 \Psi_1(y) \Psi_2(T, \Pi),$$

а в области $x \rightarrow +\infty$ находится полностью прореагировавшее вещество. Найдем, при каком условии для u будет существовать стационарная термоупругая волна:

$$\frac{d}{dx} \left((\lambda + 2\mu) \frac{du}{dx} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{v - v_0}{v_0} \left(\lambda + \frac{2}{3} \mu \right) \right) = \rho v_n^2 \frac{d^2 u}{dx^2}. \quad (11)$$

Уравнение (11) имеет первый интеграл. С учетом условия отсутствия всяких возмущений при $x \rightarrow -\infty$

$$\left((\lambda + 2\mu) - \rho v_n^2 \right) \frac{du}{dx} = (3\lambda + 2\mu) (\alpha_T (T - T_0) + \Delta \beta y), \quad (12)$$

где $\Delta \beta$ — разность коэффициентов концентрационного расширения. Так как рассматривается задача (и соответственно напряжения и деформации) относительно системы координат, связанной с поверхностью, то перемещение точек среды в этой системе как физическая величина не имеет смысла. При $x \rightarrow \infty$ в связи с тепловым расширением во всех точках $u \rightarrow \infty$, при этом деформации $\partial u / \partial x = \varepsilon_{xx}$ остаются конечными и полностью следуют за изменением поля температур и концентраций. Разумеется, что перемещения точек среды в некоторый момент времени относительно их

предыдущего (по времени) состояния конечны. В дальнейшем этот вопрос не обсуждается.

Естественно считать, что в любой точке должен выполняться закон Гука, в том числе и при $x \rightarrow +\infty$. Следовательно, в области продукта реакции справедливо условие для напряжений

$$\sigma_{xx} = \frac{\rho v_x' \sigma_T^\infty}{(\lambda + 2\mu) - \rho v_n^2} = \frac{v_x^2}{1 - v_x^2} \sigma_T^\infty, \quad v_x = v_n/c. \quad (13)$$

Здесь $c = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho}$ — скорость упругих возмущений (скорость звука); $\sigma_T^\infty = (3\lambda + 2\mu)[\alpha_T(T - T_0) + \Delta\beta]$.

Далее предполагаем, что упругие характеристики λ, μ не зависят от температуры, а изменение свойств вещества в реакции полностью отражает коэффициент $\Delta\beta \neq 0$. В этом случае с помощью (12) и уравнения для компоненты из (10) получим

$$c'_\varepsilon \rho v_n \frac{dT}{dx} = \lambda'_T \frac{d^2T}{dx^2} + Q_0 W' + t_r v_n Q_0 \left(1 - \delta g \frac{T}{T_*}\right) \frac{dW}{dx}, \quad (14)$$

$$\delta = \frac{\alpha_T^2 (3\lambda + 2\mu)^2}{(\lambda + 2\mu)} \frac{1}{1 - v_x^2} \frac{T_*}{c_\varepsilon \rho}, \quad g = \frac{\Delta\beta}{\alpha_T} \frac{c_\varepsilon \rho}{Q_0} \neq 0.$$

Уравнение (14) включает в себя все существующие для низкотемпературных радикальных реакций модели. Действительно, в модели явно учитываются зависимости скорости реакции от работы сил деформации [11] и предэкспонента от температуры и градиента температуры [9]

$$W' = W(T, \Pi, y) \left(1 - \delta g \frac{T}{T_*} - t_r v_n \delta g \frac{1}{T_*} \frac{dT}{dx}\right),$$

а также влияние температурных изменений на теплоемкость вещества

$$c'_\varepsilon = c_\varepsilon \left(1 + \delta \frac{T}{T_*} + t_r v_n \delta \frac{1}{T_*} \frac{dT}{dx}\right).$$

Зависимость процессов переноса от эффектов релаксации отражают отдельные слагаемые в W' , c'_ε , изменение коэффициента теплопроводности

$$\lambda'_T = \lambda_T \left(1 - \frac{t_r v_n^2}{\chi} - \frac{t_r v_n^2}{\chi} \delta \frac{T}{T_*}\right)$$

и дополнительное источниковое слагаемое в (14) (здесь $\chi = \lambda_T/(c'_\varepsilon \rho)$ — коэффициент теплопроводности). В отличие от [12] дополнительный источник тепла в итоге имеет химическую природу, так как напряжения и деформации в системе являются порождением самой реакции — высоких градиентов температур и различия свойств реагента и продукта. Величина T_* во всех параметрах может быть выбрана произвольно — температура продуктов либо некоторая характерная температура фронта. Согласно [10], одно из условий существования тепловой автоволны есть $\lambda'_T > 0$.

Линеаризованная задача

Для элементарного анализа задачи применим обычную для задач гонения линеаризацию и пренебрежем степенными зависимостями коэффициентов от температуры и градиента по сравнению с экспоненциальными (в W'):

$$c_{\varepsilon} \rho v_n (1 + \delta) \frac{dT}{dx} = \lambda_T \left(1 - \frac{t_r v_n^2}{\alpha} (1 + \delta) \right) \frac{d^2 T}{dx^2} +$$

$$+ (1 - \delta g) Q_0 W + t_r v_n Q_0 (1 - \delta g) \frac{dW}{dx},$$

$$v_n \frac{dy}{dx} = W(T, y), \quad (15)$$

$$x \rightarrow -\infty: T \rightarrow T_0, \quad y \rightarrow 0,$$

$$x \rightarrow +\infty: dT/dx \rightarrow 0, \quad y \rightarrow 1.$$

Для компонент напряжений и деформаций остаются справедливыми уравнения закона Гука и (12). Функция тепловыделения запишется следующим образом:

$$W = k_0 \Psi_1(y) \exp \left[- \frac{E}{RT} \left(1 - \frac{\Delta E}{T_*} \left(T - T_0 + \frac{\Delta \beta}{\alpha_T} y \right)^2 \right) \right],$$

$$\Delta E = c_v \frac{K \mu_0}{E} \frac{v_x^2}{1 - v_x^2} \delta > 0.$$

Система (15) примет первый интеграл (с учетом условий в невозмущенном веществе):

$$\chi' \frac{dT}{dx} + Q' v_n \left(y - t_r v_n \frac{dy}{dx} \right) - v_n (1 + \delta) (T - T_0) = 0; \quad (16)$$

$$Q' = Q_0 \frac{1 - \delta g}{c_{\varepsilon} \rho}, \quad \chi' = \chi \left(1 - \frac{t_r v_n^2}{\alpha} (1 + \delta) \right),$$

откуда, устремляя x в $+\infty$, найдем температуру продуктов. Полагая $T_* = T_0$, получим

$$T_b = \frac{M}{2} \left[-1 \pm \left(1 + \frac{4T_0 T_b^0}{M^2 \delta_0 (1 - v_x^2)} \right)^{1/2} \right], \quad (17)$$

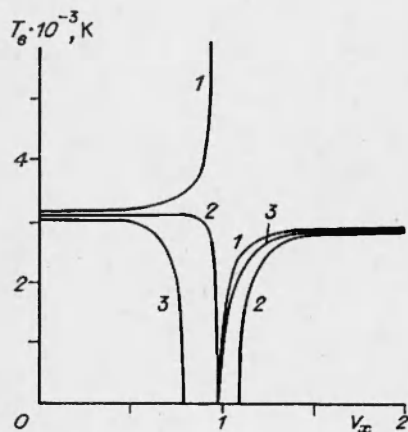


Рис. 1. Зависимость температуры горения от скорости при $g = 0$ (1), $0,7$ (2) и $-0,7$ (3); $\delta_0 = 0,05$.

где δ_0 — коэффициент «связности» δ при $T_* = T_0$; $T_b^0 = T_0 + Q_0/c_{\varepsilon} \rho$ — температура горения в отсутствие напряжений и деформаций; $M = T_0(1 - v_x^2 - \delta_0)/\delta_0 + gQ_0/c_{\varepsilon} \rho$. В (17) выбираем знак плюс при $v_x < [1 + \delta_0(T_b^0 g/T_0 - 1 - g)]^{1/2}$ и минус — в противоположной ситуации.

Зависимость положительного корня (17) от v_x для различных значений g представлена на рис. 1. В таком приближении T_b не зависит от времени релаксации. Предположим, что зона реакции узкая [19], так что температура в ней мало отличается от температуры продуктов, и $dy/dx \neq 0$ только в этой области. Тогда из (16) получим связь между градиентом тем-

пературы и степенью превращения в зоне реакции

$$\chi' \frac{dT}{dx} = Q' v_n \left(1 - y + t_r v_n \frac{dy}{dx} \right). \quad (18)$$

Из (18) следует, что на границе с продуктом реакции $dT/dx = 0$ ($y = 1$, $dy/dx = 0$), а на границе с реагентами ($y = 0$, $dy/dx = 0$) выполняется условие

$$\frac{dT}{dx} = \frac{Q'}{\chi'} v_n = \frac{Q_0 v_n}{\lambda_T} (1 - \delta g) \left(1 - \frac{t_r v_n^2}{\chi} (1 + \delta) \right)^{-1}. \quad (19)$$

Уравнение теплопроводности для зоны реакции следует из (15) при условии, что конвективным переносом в этой зоне можно пренебречь:

$$\chi \left(1 - \frac{t_r v_n^2}{\chi} (1 + \delta) \right) \frac{d^2 T}{dx^2} = - \frac{Q_0}{c_e \rho} (1 - \delta g) \left(W + t_r v_n \frac{dW}{dx} \right). \quad (20)$$

Как известно [19], в случае Аррениусовской зависимости скорости реакции от температуры ($\Psi_2(T) = \exp(-E_0/RT)$) и степенной от глубины превращения уравнение (20) легко сводится к уравнению первого порядка относительно $Z(T) = dT/dx$ и T с условием $Z(T_b) = 0$. Тогда (19) служит для определения скорости фронта v_n . Такое упрощение возможно только в некоторых частных случаях.

Стационарная скорость фронта. Частные случаи

1. Пусть $\Delta\beta = 0$, т. е. различием свойств реагента и продукта можно пренебречь, а реакция протекает по нулевому порядку. Уравнение (20) теперь примет вид

$$Z \left[\frac{dZ}{dT} + t_r v_n P \frac{dW}{dT} \right] = -WP, \quad (21)$$

где $P = Q_0/\lambda_T(1 - t_r v_n^2(1 + \delta)/\chi)$, а Z определено выше. Граничные условия для этой задачи: $Z = 0$ при $T \rightarrow T_b$, $Z = v_n P$ — на границе с реагентами.

Возьмем за независимую переменную $\xi = t_r v_n P W$. Тогда с учетом принятых предположений и представления $(dW/dT)/W$ в виде ряда в окрестности температуры T_b получим

$$Z \left[\frac{dZ}{d\xi} + 1 \right] = -(t_r v_n F(T_b))^{-1}; \quad (22)$$

$$F(T_b) = \left. \frac{dW/dT}{W} \right|_{T_b} = \frac{E_0}{RT_b^2} \left(1 + \frac{\Delta E}{T_b^2} (T_b - T_0)^2 \right).$$

Решение Z удовлетворяет трансцендентному уравнению

$$Z + t_r v_n P (W(T) - W(T_b)) = \frac{1}{t_r v_n F(T_b)} \ln(1 + t_r v_n F(T_b) Z).$$

Здесь учтено, что $Z(T_b) = 0$. Используя «лишнее» граничное условие (на границе с непрореагировавшим веществом) и учитывая, что скорость химической реакции при $T \rightarrow T_0$ пренебрежимо мала, получим для определения v_n трансцендентное уравнение

$$1 + \frac{f(v_n/v_r)^2}{1 + (v_n/v_r)^2(1 + \delta)} = \exp \left[\frac{f(v_n/v_r)^2(1 - t_r W(T_b))}{1 + (v_n/v_r)^2(1 + \delta)} \right], \quad (23)$$

где $v_r = \sqrt{\chi/t_r}$ — скорость релаксации; величина f порядка единицы:

$$f = \frac{Q_0}{c_\varepsilon \rho} \frac{\Theta_0}{T_b - T_0} \left(1 + \Delta E \frac{T_b^2 - T_0^2}{T_b^2} \right), \quad \Theta_0 = \frac{E_0(T_b - T_0)}{RT_b^2}.$$

Если $(v_n/v_r) \ll 1$, то в (22) возможен предельный переход к результату [11] для реакции нулевого порядка без учета релаксации теплового потока. Действительно, разлагая экспоненту в ряд для малых v_n/v_r с учетом слагаемых второго порядка малости, найдем $v_n^2 \approx \chi W(T_b)/2F(T_b)$. Для анализа результат (23) удобно представить в виде

$$1 + D = \exp(D(1 - Br^2)); \quad (24)$$

$$D = \frac{V^2 r^2 (1 - V^2 v_{x0}^2) f}{1 - V^2 [v_{x0}^2 + r^2 (1 - V^2 v_{x0}^2 + \delta_0 T_b/T_0)]},$$

$$B = \frac{\alpha k_0}{v_{n0}^2} \exp \left[- \frac{E_0}{RT_b} \right], \quad v_{x0} = v_{n0}/c, \quad V = v_n/v_{n0},$$

$r = v_{n0}/v_r$ — отношение скорости фронта v_{n0} без релаксации к скорости релаксации теплового потока. В общем случае уравнение (24) имеет четыре корня: 1) $V = 0$ ($v_n = 0$), 2) $v_n = c$, 3) $v_n > c$, 4) $v_n < c$. Последний режим при $\delta_0 = 0$, $\Delta E = 0$ соответствует классической тепловой модели горения.

В качестве примера на рис. 2 представлены зависимости скоростей для быстрого и медленного режимов от коэффициента δ_0 и параметра r , содержащего время релаксации. В расчетах принято $T_0 = 300$ К, $Q/(c_\varepsilon \rho) = 1200$ К, $\Theta_0 = 10$, $B = 10^4$, $v_{x0} = 10^{-2}$. При $r \rightarrow 0$ скорость быстрого режима горения резко возрастает, но стремится к конечному пределу (на рис. 2 не показано). При увеличении v_{x0} (уменьшении скорости звука) скорость фронта уменьшается. Существование быстрых режимов горения, обусловленных воздействием на реакцию деформационных сил без учета релаксации теплового потока, показано в [17]. Быстрый режим горения, который может быть назван деформационным, характеризуется более сильной зависимостью скорости фронта от деформаций δ_0 , чем это наблюдается для теплового режима. Две скорости фронта (дозвуковая и сверхзвуковая) существуют в модели и при $t_r \rightarrow 0$.

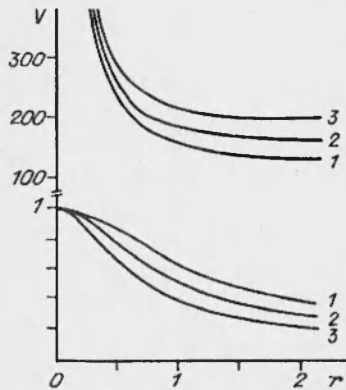


Рис. 2. Зависимость скорости фронтов от параметра $r = v_{n0} \sqrt{t_r/\chi}$ для реакции нулевого порядка при $\delta_0 = 0,05$ (1), 0,15 (2) и 0,3 (3).

2. Пусть теперь $\Delta\beta \neq 0$, но влиянием напряжений и деформаций на скорость химической реакции пренебрегаем. Тогда в уравнении (21) $P = Q'/\chi'$, $f = Q'\Theta_0/(T_b - T_0)$, и функция $F(T_b) \approx E_0/RT_b^2$. Решение задачи внешне не отличается от предыдущего случая (23). Влияние концентрационных напряжений в таком приближении проявляется через изменение теплового эффекта реакции. Для тепловой автоволны необходимо, чтобы выполнялось условие $1 - \delta g > 0$.

3. Пусть реакция протекает по первому порядку. Сделаем некоторые оценки, положив $dy/dT = 1(T_b - T_0)$. Тогда (20) в зоне реакции представим следующим образом:

$$\chi' \frac{d^2 T}{dx^2} - \frac{t_r v_n^2}{T_b - T_0} \frac{dT}{dx} = Q' v_n (1 - y).$$

Проводя выкладки, аналогичные предыдущим, получим трансцендентное уравнение для нахождения скорости фронта v_n

$$1 + F(T_b)(T_b - T_0) \frac{1 - D}{1 - 2D} D = \exp[Br^2(1 - D)], \quad (25)$$

$$D = \frac{Q'}{T_b - T_0} \frac{V^2 r^2 (1 - V^2 v_{x0}^2) f}{1 - V^2 [v_{x0}^2 + r^2 (1 - V^2 v_{x0}^2 + \delta_0 T_b / T_0)]}$$

Уравнение (25) имеет четыре корня, зависимость которых от параметра r представлена на рис. 3. Происхождение корней 1 и 3 имеет ту же природу (деформационную и тепловую), что и для реакции нулевого порядка. «Тепловой» корень, естественно, совпадает с результатом [19] для $t_r \rightarrow 0$. Новые корни (2 и 4), отличающиеся от предыдущих не более чем в $\sqrt{2}$ раз, обязаны своим появлением учету эффекта релаксации теплового потока. Различие между корнями уменьшается с ростом коэффициента концентрационного расширения g . При $t_r \rightarrow 0$ новые и старые решения совпадают (см. рис. 3).

Таким образом, наличие двух режимов распространения фронта химической реакции в твердой фазе не всегда связано с влиянием релаксации теплового потока. Конечное время релаксации изменяет численное значение тепловой и сверхзвуковой скоростей фронта и приводит к появлению дополнительных решений в случае реакции первого порядка.

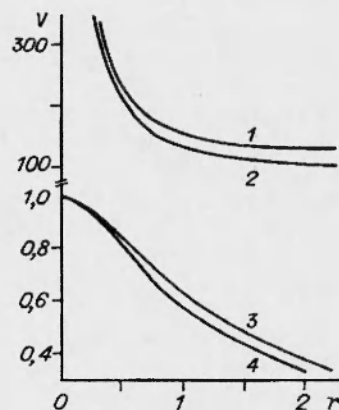


Рис. 3. Зависимость скорости фронтов от параметра r для реакции первого порядка при $\delta_0 = 0,05$, $g = 0$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Занин А. М., Кирюхин Д. П. Явление автоускорения и волновые процессы в низкотемпературных химических реакциях при механическом разрушении твердых образцов // Хим. физика. 1982. № 2. С. 265–275.
2. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Барелко В. В. и др. Автоволновые процессы распространения низкотемпературных химических реакций, инициируемые хрупким разрушением образца // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260, № 6. С. 1367–1371.
3. Бендерский В. А., Мисочко Е. Я., Овчинников А. А. и др. Феноменологическая модель воспламенения в низкотемпературных химических реакциях // Хим. физика. 1982. № 5. С. 685–671.
4. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М. и др. Твердофазные низкотемпературные превращения, инициированные механическим разрушением // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 33, вып. 6. С. 336–339.
5. Бендерский В. А., Филиппов П. Г., Овчинников А. А. Соотношение теплового и деформационного воспламенения в низкотемпературных твердофазных реакциях // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308, № 2. С. 401–405.
6. Барелко В. В., Баркалов И. М., Ваганов Д. Л. и др. Об одной модели автоволнового процесса в низкотемпературных твердофазных химических реакциях // Хим. физика. 1983. № 7. С. 980–985.
7. Барелко В. В., Баркалов И. М., Ваганов Д. Л. и др. К тепловой модели автоволновых процессов в низкотемпературных твердофазных радикально-химических реакциях // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264, № 1. С. 99–102.
8. Алдушин А. П., Ваганов Д. А. К теории автоволнового распространения химического превращения, инициируемого хрупким разрушением: ана-

- лиз устойчивости плоской волны // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307, № 1. С. 134–138.
9. Полуэктов В. А. Теория распространения волны разрушения, обусловленной протеканием экзотермической химической реакции в твердом теле при низких температурах // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285, № 4. С. 936–940.
 10. Соболев С. Л. Автоволны в локальнонеравновесных средах (средах с памятью) // Успехи физ. наук. 1991. Т. 161, № 3. С. 5–51.
 11. Князева А. Г. Скорость фронта простейшей твердофазной реакции и внутренние механические напряжения // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 1. С. 44–55.
 12. Печатников Е. Л., Барелко В. В. Автомодельные решения уравнения типа горения с дополнительным источником тепла, действующим в движущейся по образцу зоне // Хим. физика. 1983. № 7. С. 980–985.
 13. Шленский О. Ф., Мурашов Г. Г. Математическое моделирование фронтального процесса разложения вещества с учетом конечной скорости распространения тепла // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264, № 1. С. 119–122.
 14. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М.: Наука, 1987.
 15. Никитенко Н. Н. Сопряженные и обратные задачи тепло- и массопереноса. Киев: Наук. думка, 1988.
 16. Лыков А. В. Теплообмен: Справочник. М.: Энергия, 1978.
 17. Князева А. Г. Воспламенение очага разогрева в деформируемой среде // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 4. С. 23–27.
 18. Таганов И. Н. Моделирование процессов массо- и энергопереноса. Нелинейные системы. Л.: Химия, 1979.
 19. Новожилов Б. В. Скорость распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной среде // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141, № 1. С. 151–153.

*Поступила в редакцию 15/VI 1994 г.,
в окончательном варианте — 2/XI 1994 г.*
