УДК 536.46+531

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ТЕРМОУПРУГОСТИ В ФОРМЕ БЕГУЩЕЙ ВОЛНЫ И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЕ К АНАЛИЗУ ВОЗМОЖНЫХ РЕЖИМОВ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

А. Г. Князева

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск

С использованием известных автомодельных решений теории температурных напряжений и тепловой теории горения на основе связанных моделей твердофазного горения, предложенных для описания различных физико-химических превращений, показано, что режим быстрого (сверхзвукового) твердофазного превращения (твердофазная детонация) характерен для реагирующей среды, так же как режим медленного горения. Частичное интегрирование (точное) и преобразование переменных позволяют свести системы уравнений, описывающие различные твердофазные процессы, к ударно-волновым уравнениям, имеющим непрерывные решения типа бегущей волны.

Ключевые слова: твердофазные превращения, связанные модели термомеханики, автомодельное решение, горение, детонация.

Введение. Автомодельное решение нелинейной задачи теории температурных напряжений, описывающее распространение волны с постоянным профилем (ударной волны), которая движется в недеформированной покоящейся среде, вызывая ее деформацию, известно давно [1]. Это решение аналогично решению уравнения Бюргерса, известному в теории нелинейных волн. Интерес к решениям такого типа возник у автора данной работы при построении моделей твердофазных превращений, которые могут распространяться по веществу как в медленном, так и в быстром режимах.

Известно, что режим твердофазных превращений зависит от гидродинамической картины течения. Существуют тепловая и гидродинамическая теории горения, описывающие эти превращения. Согласно тепловой теории горения появление различных режимов превращения может быть обусловлено наличием параллельных и последовательных стадий химического превращения, фазовых переходов, теплоотдачи в окружающую среду, т. е. дополнительных источников и стоков тепла.

Исследования показали, что описание превращений, которые могут распространяться с различными скоростями, возможно с единых позиций на основе связанных моделей термомеханики. В частности, режим быстрого превращения в твердой фазе для экзотермических реакций характерен для системы, так же как режим медленного горения (послойного самоподдерживающегося превращения). Дополнительные источники и стоки тепла приводят к появлению различных как быстрых, так и медленных режимов.

В настоящей работе изучаются свойства автомодельных решений в связанных задачах твердофазного горения.

1. Основные уравнения теории температурных напряжений. Запишем ряд известных соотношений, которые потребуются в дальнейшем. Система уравнений теории температурных напряжений [2] включает нелинейное уравнение теплопроводности

$$\rho c_\varepsilon \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot \boldsymbol{J}_T - 3K\alpha_T T \frac{\partial \varepsilon_{kk}}{\partial t} \qquad (1)$$

и уравнения движения

$$\rho \frac{\partial^2 \boldsymbol{u}}{\partial t^2} = \nabla \cdot \hat{\sigma} + \rho \boldsymbol{F}, \tag{2}$$

где T — температура; $\boldsymbol{J}_T$ — вектор плотности теплового потока; $\boldsymbol{u}$ — вектор перемещений; t — время; ρ — плотность вещества; c_ε — теплоемкость при постоянной деформации; α_T — линейный коэффициент теплового расширения; $\hat{\sigma}$ — тензор напряжений; $\boldsymbol{F}$ — вектор массовых сил; $K = \lambda + 2\mu/3$ — изотермический модуль всестороннего сжатия; λ, μ — коэффициенты Ламе; $\varepsilon_{ij} = (\partial u_i/\partial x_j + \partial u_j/\partial x_i)/2$ — компоненты тензора малых деформаций Коши. Дополнительными соотношениями, связывающими компоненты тензоров напряжений и деформаций, являются соотношения Дюамеля — Неймана

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}[\lambda\varepsilon_{kk} - 3K\alpha_T(T - T_0)]. \tag{3}$$

Поток тепла связан с градиентом температуры законом Фурье

$$\boldsymbol{J}_T = -\lambda_T \nabla T, \tag{4}$$

где λ_T — коэффициент теплопроводности.

Реальный процесс термоупругого деформирования тела необратим [2], что обусловлено градиентом температуры. Существуют различные обобщения теории термоупругости, в том числе учитывающие конечную скорость распространения тепла и иных необратимых процессов. Если поток тепла подчиняется обобщенному закону Фурье

$$\boldsymbol{J}_T = -\lambda_T \nabla T - t_r \dot{\boldsymbol{J}}_T, \tag{5}$$

где t_r — время релаксации теплового потока, то уравнения (1)–(3), (5) являются уравнениями так называемой обобщенной термомеханики [3], в которой рассматривается гиперболическое уравнение теплопроводности. В [4] в качестве обобщения уравнения (1) получено уравнение вида

$$\rho c_\varepsilon \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot \boldsymbol{J}_T - T \frac{\partial}{\partial t}\Big(\varepsilon_{kk} \frac{\partial (Kw)}{\partial T}\Big) + Q_T, \tag{6}$$

где Q_T — плотность внутренних источников тепла; w — функция, зависящая от температуры и других термодинамических переменных. Эта функция входит и в обобщение соотношений (3)

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}(\lambda\varepsilon_{kk} - Kw). \tag{7}$$

Возможны также иные обобщения, основанные на методах неравновесной термодинамики [5].

Простейшая классическая задача теории температурных напряжений формулируется как задача о тепловом ударе по поверхности полупространства, свободного от действия массовых и внешних механических сил. Считается, что в момент времени $t = 0$ температура окружающей среды (или поверхности твердого тела) внезапно меняется от значения T_0 до значения T_s. Следовательно, в этом случае деформация тела может быть вызвана только меняющимся во времени нагревом или охлаждением его поверхности. Решение задачи сводится к решению уравнений

$$\rho c_\varepsilon \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - 3K\alpha_T T \frac{\partial \varepsilon_{kk}}{\partial t}; \tag{8}$$

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \tag{9}$$

с краевыми условиями

$$\begin{aligned} x = 0: &\qquad T = T_s, \quad u = 0 \quad (\text{или } \sigma_{11} = 0), \\ x \to \infty: &\qquad \lambda_T \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \end{aligned} \tag{10}$$

и начальным условием

$$t = 0: \qquad T = T_0, \quad u = 0. \tag{11}$$

В (1)–(11) u — компонента вектора перемещений в направлении оси Ox; $\varepsilon_{kk} = \varepsilon_{11} = \varepsilon = \partial u/\partial x$; остальные компоненты вектора перемещений и тензора деформаций нулевые. Для компонент тензора напряжений справедливы соотношения $\sigma_{11} \neq 0$, $\sigma_{22} = \sigma_{33} \neq 0$, $\sigma_{12} = \sigma_{23} = \sigma_{31} = 0$.

С использованием соотношений (3) задача может быть переформулирована в напряжениях или перемещениях:

$$\rho c_\varepsilon \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - 3K\alpha_T T \frac{\partial^2 u}{\partial t\, \partial x}, \qquad \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - 3K\alpha_T \frac{\partial T}{\partial x}.$$

В некоторых случаях уравнение (9) удобно записать в форме

$$\rho \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} - 3K\alpha_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \tag{12}$$

В классической теории термоупругости [2] с учетом малости коэффициента связанности

$$\omega_0 = \frac{(3K\alpha_T)^2}{\lambda + 2\mu} \frac{T_0}{c_\varepsilon \rho}$$

уравнение теплопроводности линеаризуют при температуре недеформированного состояния. Поэтому в большинстве работ, в которых требуется оценить температурные напряжения, эффектом связанности пренебрегается. Решения задач линейной теории хорошо исследованы. Эти решения представляют собой волны, быстро затухающие при удалении от нагреваемой поверхности. Решений типа бегущей волны в линейной теории термоупругости не существует. Такие решения появляются в связанной нелинейной теории [1].

2. Решение типа бегущей волны. Для определенности примем, что $T_s > T_0$. Тогда в переменных

$$\theta = \frac{T - T_0}{T_s - T_0}, \qquad \xi = \frac{x}{x_*}, \qquad \tau = \frac{t}{t_*}, \qquad e = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_*}, \tag{13}$$

где

$$x_* = \sqrt{\text{æ}_T t_*}, \qquad \varepsilon_* = \frac{3K\alpha_T}{\lambda + 2\mu} (T_s - T_0), \qquad \text{æ}_T = \frac{\lambda_T}{\rho c_\varepsilon},$$

а масштаб t_* не имеет принципиального значения, уравнения (8), (12) принимают вид

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} - \omega(\theta + \sigma) \frac{\partial e}{\partial \tau}, \qquad \frac{\partial^2 e}{\partial \xi^2} - \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} = \alpha^2 \frac{\partial^2 e}{\partial \tau^2},$$

где

$$\omega = \frac{(3K\alpha_T)^2}{\lambda + 2\mu} \frac{T_s - T_0}{c_\varepsilon \rho}, \qquad \sigma = \frac{T_0}{T_s - T_0}, \qquad \alpha^2 = \frac{\rho}{\lambda + 2\mu} \frac{\text{æ}_T}{t_*}.$$

Рассмотрим решения нелинейной системы уравнений, представляющие собой волны с постоянным профилем [6], движущиеся со скоростью V. Перейдем к координате $X =$

$\xi - V\tau$, полагая, что волна движется вправо. Тогда ударно-волновое решение должно удовлетворять системе уравнений

$$-V\,\frac{d\theta}{dX} = \frac{d^2\theta}{dX^2} + \omega(\theta+\sigma)V\,\frac{de}{dX}; \tag{14}$$

$$\frac{d^2e}{dX^2} - \frac{d^2\theta}{dX^2} = \alpha^2\,\frac{d^2e}{dX^2} \tag{15}$$

и условиям

$$\begin{aligned} X \to -\infty: &\qquad \theta = \theta_1 = 1,\\ X \to +\infty: &\qquad \theta = \theta_2 = 0. \end{aligned} \tag{16}$$

Уравнение (15) легко интегрируется. С учетом условия отсутствия возмущений на бесконечности ($X \to +\infty$) имеем

$$\frac{de}{dX} = \frac{1}{1-(\alpha V)^2}\,\frac{d\theta}{dX}, \qquad e = \frac{1}{1-(\alpha V)^2}\,\theta. \tag{17}$$

Следовательно, уравнение теплопроводности принимает вид

$$-V\Big(1 + \frac{\omega}{1-(\alpha V)^2}\,(\theta+\sigma)\Big)\frac{d\theta}{dX} = \frac{d^2\theta}{dX^2}. \tag{18}$$

При условии $(\alpha V)^2 > 1$ или $V^2 > 1/\alpha^2$ уравнение (18) совпадает по форме с уравнением Бюргерса (см., например, [6]), записанным в автомодельных переменных. Действительно, используя величины

$$U = \omega^{-1}((\alpha V)^2 - 1 - \omega\sigma), \qquad \nu = ((\alpha V)^2 - 1)/(V\omega),$$

получим уравнение

$$-U\,\frac{d\theta}{dX} + \theta\,\frac{d\theta}{dX} = \nu\,\frac{d^2\theta}{dX^2}, \tag{19}$$

нормальная (неавтомодельная) форма которого есть

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} + \theta\,\frac{\partial\theta}{\partial\xi} = \nu\,\frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2}. \tag{20}$$

Решения уравнения (19) в виде волны с постоянным профилем существуют при $V^2 > (1+\omega\sigma)/\alpha^2$ или $v_n^2 > c^2(1+\omega_0)$, где $v_n = V\sqrt{æ_T/t_*}$ — скорость волны; $c = [(\lambda+2\mu)/\rho]^{1/2}$ — скорость звука, $\omega_0 \equiv \omega\sigma$.

Точное решение нелинейного уравнения (19), удовлетворяющее условиям (16), можно представить в виде

$$\theta = 1 - (1 + \exp(-X/(2\nu)))^{-1}, \qquad U = 1/2,$$

откуда несложно найти скорость V для заданных температур перед и за фронтом волны. Это решение представляет собой слабую ударную волну. Так как деформации и напряжения связаны с температурой линейными соотношениями, то деформации и напряжения во фронте волны удовлетворяют уравнению вида (18) или (19). Точное решение имеет и уравнение Бюргерса, сводящееся с помощью замены Коула — Хопфа к обычному линейному уравнению теплопроводности. Это позволяет исследовать эволюцию начального возмущения заданной формы в стационарный профиль. В частности, в [6] показано, что в теплопроводящей среде при переходе через ударную волну температура остается непрерывной.

При $\nu \to 0$ решения уравнения (20) сходятся к ударно-волновым разрывным решениям уравнения

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} + \theta\,\frac{\partial\theta}{\partial\xi} = 0, \tag{21}$$

удовлетворяющим условиям

$$U = (\theta_1 + \theta_2)/2, \qquad \theta_1 > U > \theta_2.$$

Аналогичные выводы для неупругих сред сделаны в [7, 8] и других работах.

3. Горение и детонация. Пусть в среде присутствует внутренний источник тепла вследствие экзотермической химической реакции. В случае, когда существенны только термические напряжения и деформации, а химическое превращение может быть описано суммарной схемой твердый реагент — твердый продукт, уравнение движения остается прежним (см. (9)), а одномерное уравнение теплопроводности принимает вид

$$\rho c_\varepsilon\,\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_T\,\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - 3K\alpha_T T\,\frac{\partial\varepsilon_{kk}}{\partial t} + Q_r k_r \varphi_1(y)\varphi_2(T). \tag{22}$$

Степень превращения y удовлетворяет уравнению кинетики

$$\frac{\partial y}{\partial t} = k_r \varphi_1(y)\varphi_2(T). \tag{23}$$

В безразмерных переменных (13) (с заменой T_s на T_*) при условии, что скорость реакции удовлетворяет закону Аррениуса

$$\varphi_2(T) = \exp\,(-E_r/(RT)),$$

уравнения (22), (23) принимают вид

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2} - \omega(\theta+\sigma)\,\frac{\partial e}{\partial\tau} + \theta_0^{-1}\varphi_1(y)\varphi_2(\theta); \tag{24}$$

$$\frac{\partial y}{\partial\tau} = \varphi_1(y)\varphi_2(\theta), \tag{25}$$

где

$$\varphi_2(\theta) = \exp\Big(-\frac{1+\sigma}{\theta+\sigma}\,\frac{1}{\beta}\Big), \qquad \beta = \frac{RT_*}{E_r}, \qquad \theta_0 = \frac{T_* - T_0}{Q_r/(c_\varepsilon\rho)}, \qquad \sigma = \frac{T_0}{T_* - T_0}.$$

Определяя масштабную температуру как температуру продуктов реакции в тепловой теории горения [9] $T_* = T_0 + Q_r/(c_\varepsilon\rho)$, уменьшим число параметров. В этом случае масштаб времени удобно определить как $t_* = k_r^{-1}$.

Решение типа бегущей волны (волны с постоянным профилем) удовлетворяет системе уравнений

$$-V\,\frac{d\theta}{dX} = \frac{d^2\theta}{dX^2} + \omega(\theta+\sigma)V\,\frac{de}{dX} + \varphi_1(y)\varphi_2(\theta); \tag{26}$$

$$-V\,\frac{dy}{dX} = \varphi_1(y)\varphi_2(\theta) \tag{27}$$

и (14), которая частично интегрируется. Используя уравнение (17), найдем

$$-V\Big(1 + \frac{\omega}{1-(\alpha V)^2}\,(\theta+\sigma)\Big)\frac{d\theta}{dX} = \frac{d^2\theta}{dX^2} + \varphi_1(y)\varphi_2(\theta). \tag{28}$$

Интегрируя уравнение (28) с учетом (27) и полагая, что в невозмущенном веществе $y = 0$, получим

$$-V\Big(1 + \frac{\omega\sigma}{1-(\alpha V)^2}\Big)\theta - \frac{\omega V}{1-(\alpha V)^2}\,\frac{\theta^2}{2} = \frac{d\theta}{dX} - Vy.$$

Считая, что $X = \xi - V\tau \to -\infty$ и принимая, что в области продуктов реакции $y = 1$, придем к квадратному уравнению для температуры возмущенного вещества

$$B\theta_b^2 + (2B\sigma - 1)\theta_b + 1 = 0, \qquad B = \omega/(2((\alpha V)^2 - 1)), \tag{29}$$

число решений которого зависит от параметров ω, V, α, σ.

При $B \leqslant 0$, что возможно, если $V < \alpha^{-1}$ или $v_n^2 < (\lambda + 2\mu)/\rho$, уравнение (29) имеет единственное вещественное решение. Каждому значению $B < 0$ соответствует только одна температура $\theta_b = \theta_1 < 1$. При $B \to 0$ $(\omega \to 0)$ имеем $\theta_b \to 1$.

При $B > 0$ квадратное уравнение (29) имеет два действительных решения: $\theta_b = \theta_A$ и $\theta_b = \theta_B$. Если α, ω, σ фиксированы, то каждому значению температуры θ_B соответствует свое значение скорости V, удовлетворяющее условию $V > \alpha^{-1}$ или $v_n^2 > (\lambda + 2\mu)/\rho$. Двум значениям температуры θ_A и θ_B соответствуют две стационарные точки уравнения теплопроводности (28) при $X \to -\infty$ (в области продуктов реакции), аналогичные стационарным точкам уравнения Бюргерса [6], причем точка A является устойчивой особой точкой. Точного решения данной задачи получить не удается.

Асимптотический анализ задачи (26), (27), (15) с типичными для теории горения условиями, проведенный в [10], также дает два типа решений в виде бегущей волны.

Непрерывное решение первого типа $(V < \alpha^{-1})$ при $\omega \to 0$ сходится к решению простейшей классической задачи теории твердофазного горения, включающей уравнения (27) и

$$-V\,\frac{d\theta}{dX} = \frac{d^2\theta}{dX^2} + \varphi_1(y)\varphi_2(\theta) \tag{30}$$

с граничными условиями (16). Эти уравнения совместно с (15) образуют систему уравнений несвязанной теории термоупругости, записанную в автомодельных переменных. Согласно теории горения [9] задача (30), (27), (16) имеет единственное решение. Для любого значения $\omega \geqslant 0$ решение также единственно; волна с постоянным профилем распространяется со скоростью, меньшей скорости звука.

Решения второго типа $(V > \alpha^{-1})$ также непрерывны и являются ударно-волновыми. Эти решения описывают ударные волны в теплопроводящей среде с экзотермической химической реакцией или твердофазную детонацию.

Используя величины U, ν, уравнение (28) представим в виде

$$-U\,\frac{d\theta}{dX} + \theta\,\frac{d\theta}{dX} = \nu\,\frac{d^2\theta}{dX^2} + \nu\varphi_1(y)\varphi_1(\theta). \tag{31}$$

При $\nu \to 0$, что соответствует $V \to \alpha^{-1}$, непрерывные решения уравнения (31) сходятся к ударно-волновым разрывным решениям уравнения (21).

Напряжения и деформации в автомодельной задаче полностью определяются температурой и степенью превращения, что легко показать, используя интегралы уравнения движения (17) и соотношения между напряжениями и деформациями, записанные в безразмерных переменных. Для компоненты тензора напряжений σ_{11} (в направлении движения фронта) имеем

$$s = e - (\theta + \sigma) = -\sigma + \theta(\alpha V)^2/(1 - (\alpha V)^2),$$

где $s = \sigma_{11}/\sigma_*$; $\sigma_* = 3K\alpha_T(T_* - T_0)$. (В рассматриваемом случае одноосной деформации отличны от нуля три компоненты тензора напряжений: σ_{11}, $\sigma_{22} = \sigma_{33}$.) В несвязанной задаче волна напряжений (деформаций) с постоянным профилем всегда бежит со скоростью волны химического превращения, меньшей скорости звука, если она не усиливается внешним механическим воздействием. В этом случае детонационный режим превращения существовать не может вопреки утверждениям авторов работ [11–13]. В связанной задаче ($\omega \neq 0$) существует два типа волн с постоянным профилем. Первая, дозвуковая, есть следствие нелинейной зависимости скорости химического тепловыделения от температуры (нелинейного взаимодействия теплопроводности и химического превращения). Вторая волна существует вследствие переноса энергии волной механических возмущений ("гидродинамического" переноса энергии) или вследствие нелинейного взаимодействия процессов переноса тепла и распространения механических возмущений. Линеаризованная система уравнений не имеет автомодельных решений такого типа.

"Неединственность" решения простейшей связанной задачи твердофазного горения показана в [10] на примере ступенчатой функции тепловыделения (в этом случае удается найти точные решения задачи). Скорость волны V есть собственное значение задачи твердофазного горения (27), (30); система уравнений (15), (26), (27) имеет собственные значения двух типов: $V_1 < \alpha^{-1}$ и $V_2 > \alpha^{-1}$.

Заметим, что в случае $\varphi_1(y) = 1$ уравнение (28) есть частный случай уравнения Льенара, решение которого при фиксированных параметрах, в том числе при заданном значении V, существует и единственно [14]. Тип решения существенно зависит от функции при первой производной, в том числе от значений параметров.

Аналогичные результаты имеют место при использовании обобщенного закона Фурье (5) с конечным временем релаксации теплового потока [15], а также при анализе решения связанной задачи, в которой вместо соотношений Дюамеля — Неймана используются соотношения модели Максвелла вязкоупругого тела (см., например, [16, 17]).

4. Изменение объема при твердофазном превращении. В рассмотренной выше модели твердофазного превращения не учтено изменение свойств, которое должно оказывать влияние на физические параметры. В реальной детонационной волне имеется переходная зона, в которой исходное вещество превращается в продукты детонации. В силу малости переходной зоны по сравнению с размером образца и малого времени пребывания частиц в ней переходную зону при решении многих задач заменяют сильным разрывом [18]. Тогда детонацию можно определить как гидродинамический волновой процесс распространения по веществу со сверхзвуковой скоростью зоны экзотермической реакции. Аналогичный подход используется при моделировании медленных процессов горения: скорость перемещения фронта определяется скоростью химического тепловыделения в узкой зоне реакции, в пределе являющейся поверхностью, разделяющей реагенты и продукты, свойства которых в общем случае различны. Прогрев вещества перед фронтом реакции и, следовательно, его распространение обеспечиваются теплопроводностью. В данной работе представляет интерес процесс распространения зоны химической реакции по веществу, при котором изменение свойств вещества в процессе превращения исходных веществ в продукты реакции происходит непрерывно как при медленном превращении, так и при "взрывном". Для описания этих процессов можно строить различные модели, в том числе такие, в которых не предполагается малость деформаций. В этом случае необходимо использовать уравнения неразрывности и, возможно, нелинейные уравнения состояния в реагентах, продуктах и реакционной зоне.

В рамках использованного выше приближения малых деформаций, перемещений и скоростей и линейного термического уравнения состояния (соотношения (3)) попытаемся учесть основные характеристики "взрывного" превращения — расширение вещества, сопровождающееся повышением давления и возбуждением ударных волн.

Не пренебрегая связанным характером различных процессов (в данном случае процессов переноса тепла и деформирования), т. е. “малым” слагаемым в уравнении (1) или (6), учтем, что в упругом теле компоненты тензора напряжений σ_{ij} в каждой частице являются функциями компонент тензора деформаций ε_{ij}, температуры и иных физико-химических параметров [19]. Нетрудно показать, что если другие параметры описываются скалярными функциями, то для изотропного тела такая связь имеет вид (7), где функция w зависит от температуры и концентраций реагентов и продуктов [4, 20]. Полагая далее, что химическую реакцию можно описать простейшей суммарной схемой $A \to B$, найдем

$$w = 3[\alpha_T(T - T_0) + (\alpha_B - \alpha_A)(y - y_0)]. \tag{32}$$

Здесь α_B, α_A — коэффициенты “концентрационного расширения” по продукту и реагенту, которые в термодинамике определяются так же, как коэффициент теплового расширения, и непосредственно связаны с парциальными удельными объемами веществ, участвующих в реакции [20]. Однако это не исключает зависимости физико-химических свойств от температуры и степени превращения. Используя (7) (или аналогичные уравнения, записанные в приращениях), (32), уравнение неразрывности и обычные уравнения движения в виде

$$\rho \frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = \nabla \cdot \hat{\sigma} + \rho \boldsymbol{F}, \tag{33}$$

где $\boldsymbol{v}$ — вектор скорости, получим модель упругого тела, в котором происходит твердофазная реакция. В случае малых деформаций, ускорений и перемещений уравнения движения остаются в виде (2), а уравнения неразрывности в этом случае не требуется. Эта модель упругого тела легко обобщается на произвольное число компонентов и стадий химических реакций с использованием дополнительных термодинамических соотношений, а также на случай немалых деформаций.

Автомодельное решение (решение в форме бегущей волны) для системы уравнений (22), (23), (9) с дополнительными соотношениями (7), (32) строится так же, как в п. **3**. Одномерное уравнение движения в деформациях принимает вид

$$\rho \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} - 3K\Big(\alpha_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + (\alpha_B - \alpha_A) \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}\Big).$$

В безразмерных переменных (13) имеем уравнения (24), (25) и

$$\frac{\partial^2 e}{\partial \xi^2} - \Big(\frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + g \frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2}\Big) = \alpha^2 \frac{\partial^2 e}{\partial \tau^2},$$

где $g = (\alpha_B - \alpha_A)/(\alpha_T(T_* - T_0))$ — безразмерный параметр, характеризующий реакцию, протекающую в твердом веществе. При $g > 0$ реакция идет с увеличением объема, при $g < 0$ — с уменьшением, при $g = 0$ удельный объем в ходе реакции не изменяется.

В стационарной волне, движущейся вправо со скоростью V, деформации связаны с температурой и степенью превращения соотношением

$$e = [\theta + g(y - y_0)]/[1 - (\alpha V)^2].$$

В этом случае уравнение теплопроводности принимает вид

$$-V\Big(1 + \frac{\omega(\theta + \sigma)}{1 - (\alpha V)^2}\Big)\frac{d\theta}{dX} = \frac{d^2\theta}{dX^2} + \varphi_1(y)\varphi_2(\theta)\Big(1 - \frac{\omega(\theta + \sigma)}{1 - (\alpha V)^2}\, g\Big). \tag{34}$$

Используя величины U, ν, нетрудно показать, что при $\nu \to 0$ решения уравнения (34) сходятся к разрывным решениям ударно-волнового уравнения (21).

Точных решений данной задачи также пока получить не удалось. С использованием метода сращиваемых асимптотических разложений (для реакции нулевого порядка) можно показать [10], что модели, в которых учитывается изменение объема в ходе превращения, допускают два типа решений — дозвуковые и сверхзвуковые (режим медленного горения и твердофазную детонацию). Эти решения непрерывны. Вопрос о числе тех или иных режимов остается открытым.

Следует отметить, что связанная модель твердофазного превращения допускает существование автомодельных решений и в том случае, если химическая реакция эндотермическая (в этом случае перед вторым слагаемым в уравнении (34) стоит знак "минус", а в определении масштабной температуры — $|Q_r|$ вместо Q_r). Суммарный экзоэффект в зоне реакции вызван тем, что эндотермическая реакция приводит к увеличению объема и в детонационной волне происходит выделение энергии вследствие работы напряжений, либо тем, что эндотермическая реакция идет с уменьшением объема, в результате чего в медленной волне твердофазного горения тепловыделение превышает эндоэффект превращения.

5. Обобщение простейшей модели на случай сжимаемой среды. Рассмотренные выше связанные модели твердофазного горения имеют место, если среда предполагается несжимаемой, т. е. $\nabla\cdot\boldsymbol{v} = 0$. Предположим, что деформации, ускорения, перемещения не малы. При этом в системе уравнений (6), (23), (33) частные производные по времени нужно заменить полными производными d/dt. Дополним эти уравнения уравнением неразрывности

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho\nabla\cdot\boldsymbol{v} = 0$$

и линейным соотношением между компонентами тензоров напряжений и деформаций, записанным в приращениях:

$$d\sigma_{ij} = 2\mu\, d\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}(\lambda\, d\varepsilon_{kk} - K\, dw).$$

Одномерная система уравнений (в случае протекания в веществе одной химической реакции) принимает вид

$$\rho c_\varepsilon \frac{dT}{dt} = \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - 3\rho\alpha_T T \frac{d}{dt}\Big(\frac{K}{\rho}\,\varepsilon\Big) + Q_r k_r \varphi_1(y)\varphi_2(T),$$

$$\frac{dy}{dt} = k_r\varphi_1(y)\varphi_2(T), \qquad \rho\,\frac{dv}{dt} = \frac{\partial\sigma_{11}}{\partial x},$$

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho\,\frac{dv}{dx} = 0, \qquad \frac{d\sigma_{11}}{dt} = (\lambda + 2\mu)\,\frac{d\varepsilon}{dt} - K\,\frac{dw}{dt},$$

так как в одномерном приближении $\varepsilon_{kk} \approx \varepsilon_{11}$. Для большинства материалов справедливо приближение $K/\rho \approx \text{const}$. Следовательно, в системе координат, связанной с фронтом реакции, движущимся вправо со скоростью v_n, имеем

$$\begin{gathered} -mc_\varepsilon\,\frac{dT}{dx} = \lambda_T\,\frac{d^2T}{dx^2} + 3\alpha_T T\,\frac{K}{\rho}\,m\,\frac{d\varepsilon}{dx} - \frac{Q_r}{\rho}\,m\,\frac{dy}{dx}, \\ -m\,\frac{dy}{dx} = \rho k_r\varphi_1(y)\varphi_2(T), \qquad -m\,\frac{dv}{dx} = \frac{d\sigma_{11}}{dx}, \\ -m\,\frac{d\rho}{dx} = -\rho^2\,\frac{dv}{dx}, \qquad \frac{d\sigma_{11}}{dx} = (\lambda + 2\mu)\,\frac{d\varepsilon}{dx} - K\,\frac{dw}{dx}, \end{gathered} \tag{35}$$

где $m = \rho(v_n - v)$ — массовая скорость горения; функция w вычисляется по (32).

В рассматриваемом случае можно принять $\varepsilon_{kk} \approx \varepsilon \approx \rho_0/\rho - 1$, что позволяет замкнуть и частично проинтегрировать систему (35) с заданными условиями в реагентах ($x \to +\infty$)

и условием затухания возмущений в продуктах реакции ($x \to -\infty$). Действительно, так как

$$\frac{d\varepsilon}{dx} = -\frac{\rho_0}{\rho^2}\frac{d\rho}{dx},$$

то из третьего и пятого уравнений системы (35) находим

$$m\frac{dv}{dx} = \frac{\rho_0}{\rho^2}(\lambda + 2\mu)\frac{d\rho}{dx} + K\frac{dw}{dx}.$$

Используя уравнение неразрывности (четвертое уравнение системы (35)), получим уравнение

$$\frac{dv}{dx} = -\frac{mK}{m^2 - \rho_0(\lambda + 2\mu)}\frac{dw}{dx}. \tag{36}$$

Аналогично имеем

$$\frac{1}{\rho^2}\frac{d\rho}{dx} = \frac{K}{m^2 - \rho_0(\lambda + 2\mu)}\frac{dw}{dx}. \tag{37}$$

В этом случае уравнение теплопроводности заменяется уравнением

$$-mc_\varepsilon\frac{dT}{dx} = \lambda_T\frac{d^2T}{dx^2} - \frac{3\alpha_T TmK^2\rho_0}{\rho(m^2 - \rho_0(\lambda + 2\mu))}\frac{dw}{dx} - \frac{Q_r}{\rho}m\frac{dy}{dx}. \tag{38}$$

В безразмерных переменных θ, $\bar{\rho} = \rho/\rho_0$, $\bar{v} = v/\sqrt{æ_T/t_*}$, X из (36)–(38) имеем

$$\frac{d\bar{v}}{dX} = -\frac{V\gamma}{(\alpha V)^2 - 1}\Big(\frac{d\theta}{dX} + g\frac{dy}{dX}\Big); \tag{39}$$

$$\frac{1}{\bar{\rho}^2}\frac{d\bar{\rho}}{dX} = \frac{\gamma}{(\alpha V)^2 - 1}\Big(\frac{d\theta}{dX} + g\frac{dy}{dX}\Big); \tag{40}$$

$$-V\Big(1 - \frac{\omega(\theta + \sigma)}{(\alpha V)^2 - 1}\bar{\rho}^{-1}\Big)\frac{d\theta}{dX} = \frac{d^2\theta}{dX^2} + \Big(1 - \frac{\omega(\theta + \sigma)}{(\alpha V)^2 - 1}\bar{\rho}^{-1}\Big)\varphi_1(y)\varphi_2(\theta), \tag{41}$$

где

$$\omega = \frac{(3\alpha_T K)^2}{\lambda + 2\mu}\frac{T_* - T_0}{c_\varepsilon\rho_0}, \quad V = \frac{m}{\rho_0\sqrt{æ_T/t_*}}, \quad \alpha^2 = \frac{\rho_0}{\lambda + 2\mu}\frac{æ_T}{t_*}, \quad \gamma = \frac{3K\alpha_T(T_* - T_0)}{\lambda + 2\mu}.$$

Параметр γ представляет собой произведение термической деформации $\alpha_T(T_* - T_0)$ и отношения скоростей распространения объемной и продольной механических волн $3K/(\lambda + 2\mu)$.

Полагая, что $\gamma \approx \mathrm{const}$, $\omega \approx \mathrm{const}$, из (39), (40) с учетом условия отсутствия возмущений в реагентах находим

$$\bar{\rho} = \frac{1}{1 + \gamma(\theta + gy)/(1 - (\alpha V)^2)}, \qquad \bar{v} = -\frac{\gamma V}{(\alpha V)^2 - 1}(\theta + gy),$$

т. е. плотность и скорость являются функциями температуры и степени превращения.

Следовательно,

$$-V\Big[1 - \frac{\omega(\theta + \sigma)}{(\alpha V)^2 - 1}\Big(1 + \frac{\gamma(\theta + gy)}{(\alpha V)^2 - 1}\Big)\Big]\frac{d\theta}{dX} = \frac{d^2\theta}{dX^2} + F(\theta, y), \tag{42}$$

где

$$F(\theta, y) = \Big(1 + \frac{\omega(\theta + \sigma)}{(\alpha V)^2 - 1}g\Big)\varphi_1(y)\varphi_2(\theta)$$

есть эффективная функция химического тепловыделения, которая, как и выше, может иметь любой знак. Дальнейшее решение системы уравнений (40) и (27) с прежними условиями, видимо, возможно с использованием асимптотических или численных методов. Проведем анализ этих уравнений при некоторых упрощающих предположениях.

При $g = 0$ и $\varphi_1(y) = 1$ получаем уравнение Льенара.

При $V \ll \alpha^{-1}$ приходим к обычной задаче теории горения, в которой теплоемкость зависит от температуры, но функция тепловыделения имеет более сложный вид, чем при использовании зависимости Аррениуса. Задача включает уравнение (27) и уравнение теплопроводности в виде

$$-V[1 + \omega(\theta + \sigma)(1 - \gamma(\theta + gy))]\,\frac{d\theta}{dX} = \frac{d^2\theta}{dX^2} + F(\theta, y),$$

где $F(\theta, y) = [1 - \omega(\theta + \sigma)g]\varphi_1(y)\varphi_2(\theta)$, с типичными для таких задач условиями

$$X \to +\infty: \qquad \theta = 0, \quad y = 0,$$

$$X \to -\infty: \qquad \theta = \theta_b, \quad y = 1.$$

В отличие от более простых моделей искомой величиной здесь является массовая скорость горения, а не линейная скорость фронта. Приближенное аналитическое решение может быть найдено так же, как в [21].

При $V > \alpha^{-1}$ уравнение (42) удобнее представить в иной форме. Используя величины U и ν, запишем

$$-U\,\frac{d\theta}{dX} + (a_0 + a_1\theta + a_2\theta^2)\,\frac{d\theta}{dX} = \nu\,\frac{d^2\theta}{dX^2} + \nu F(\theta, y), \tag{43}$$

где

$$a_0 = \frac{g\sigma\gamma}{(\alpha V)^2 - 1}\,y, \qquad a_1 = 1 + \frac{\sigma + gy}{(\alpha V^2) - 1}\,\gamma, \qquad a_2 = \frac{\gamma}{(\alpha V)^2 - 1}.$$

При $\nu \to 0$ из (43) имеем уравнение

$$-U\,\frac{d\theta}{dX} + C(\theta)\,\frac{d\theta}{dX} = 0, \qquad C(\theta) = a_0 + a_1\theta + a_2\theta^2,$$

нормальная (неавтомодельная) форма которого представляет собой нелинейное уравнение (обобщение (21))

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} + C(\theta)\,\frac{\partial\theta}{\partial\xi} = 0. \tag{44}$$

Исследуя это уравнение, можно получить основные свойства нелинейных гиперболических волн.

При $F(\theta, y) = 0$ из (43) получаем автомодельную форму ударно-волнового уравнения (обобщение (20))

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} + C(\theta)\,\frac{\partial\theta}{\partial\xi} = \nu\,\frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2}. \tag{45}$$

Непрерывные решения уравнения (45) при $\nu \to 0$ сходятся к разрывным решениям уравнения (44).

По-видимому, как и в случае более простых моделей, при $\nu \neq 0$ и $F(\theta, y) \neq 0$ можно получить решения уравнения (43), описывающие стационарную волну твердофазной детонации. Такое обобщение возможно и для связанной модели твердофазного горения, учитывающей разрушение во фронте реакции [22, 23].

Заключение. Таким образом, режим твердофазного превращения в форме твердофазной волны детонации характерен для системы, способной к превращению, так же как режим медленного твердофазного горения. Тем не менее ряд вопросов остается невыясненным. Например, при каких условиях реализуется тот или иной режим превращения и какие из быстрых (и медленных) режимов являются устойчивыми по отношению к двумерным возмущениям? Некоторые результаты исследования устойчивости приведены в [24, 25]. Аналитических решений для большинства предложенных моделей пока не найдено (за исключением простейших вариантов). Требуют дальнейшего исследования кинетика химических реакций в твердой фазе и кинетика процесса накопления повреждений (разрушения), необходим также подробный анализ моделей превращения в неупругих средах.

С помощью связанных моделей твердофазного горения можно описать превращения, которые могут протекать в твердой фазе в различных режимах, зависящих от условий инициирования реакций и структуры реагентов. Например, в двух режимах (быстром и медленном) могут происходить низкотемпературные радикальные реакции в поликристаллических матрицах, твердофазная полимеризация, твердофазное разложение инициирующих взрывчатых веществ и т. д. В ряде указанных выше работ анализируются экспериментальные данные (полученные разными авторами), подтверждающие возможность таких явлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бленд Д.** Нелинейная динамическая теория упругости. М.: Мир, 1972.
2. **Боли Б., Уайнер А.** Теория температурных напряжений. М.: Мир, 1964.
3. **Коляно Ю. М., Подстригач Я. С.** Обобщенная термомеханика. Киев: Наук. думка, 1976.
4. **Никитенко Н. Н.** Сопряженные и обратные задачи тепломассопереноса. Киев: Наук. думка, 1988.
5. **Петров Н., Бранков Й.** Современные проблемы термодинамики. М.: Мир, 1986.
6. **Уизем Дж.** Линейные и нелинейные волны. М.: Мир, 1977.
7. **Баренблатт Г. И., Черный Г. Г.** О моментных соотношениях на поверхностях разрыва в диссипативных средах // Прикл. математика и механика. 1963. Т. 27, № 5. С. 784–793.
8. **Varley E., Rogers T. G.** The propagation of high frequency, finite acceleration pulses and shocks in viscoelastic materials // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1967. V. 296, N 1447. P. 498–518.
9. **Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М.** Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
10. **Тимохин А. М., Князева А. Г.** Режимы распространения фронта твердофазной реакции в связной термомеханической модели твердофазного горения // Хим. физика. 1996. Т. 15, № 10. С. 1497–1514.
11. **Полуэктов В. А., Гейнрих И. А., Полуэктов К. В.** Теория автоволнового распространения цепных химических реакций в холодных облученных твердых телах // Химическая физика процессов горения и взрыва. Черноголовка: Отд-ние Ин-та хим. физики, 2000. Ч. 2. С. 103–105.
12. **Шленский О. Ф., Мурашов Г. Г.** Математическое моделирование фронтового процесса терморазложения вещества с учетом конечной скорости распространения тепла // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264, № 1. С. 119–122.
13. **Pumir A., Барелко В. В.** К теории явлений безгазовой детонации в катастрофически быстрых процессах химических и фазовых превращений в твердом теле // Химическая физика процессов горения и взрыва. Черноголовка: Отд-ние Ин-та хим. физики, 2000. Ч. 2. С. 114, 115.

14. **Рейссиг Р., Сансоне Т., Конти Р.** Качественная теория нелинейных дифференциальных уравнений. М.: Наука, 1974.
15. **Князева А. Г., Дюкарев Е. А.** Стационарная волна химической реакции в деформируемой среде с конечным временем релаксации теплового потока // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 3. С. 37–46.
16. **Князева А. Г., Дюкарев Е. А.** Режимы распространения стационарного реакционного фронта в вязкоупругой среде // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 4. С. 41–51.
17. **Князева А. Г.** Влияние реологических свойств среды на характеристики зажигания и горения // Unsteady combustion and interior ballistic = Неустойчивое горение и внутренняя баллистика: Тр. междунар. семинара, Санкт-Петербург, 26–30 июня 2000 г. Ижевск: Изд-во Ин-та прикл. механики УрО РАН, 2000. С. 27–29.
18. **Зельдович Я. Б., Компанеец А. С.** Теория детонации. М.: Гостехтеоретиздат, 1955.
19. **Седов Л. И.** Механика сплошной среды. М.: Наука, 1976. Т. 1.
20. **Князева А. Г.** Введение в локально-равновесную термодинамику физико-химических превращений в деформируемых средах. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1996.
21. **Новожилов Б. В.** Скорость распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной среде // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141, № 1. С. 151–153.
22. **Knyazeva A. G., Dyukarev E. A.** Model of detonation of lead aside (PbN_3) with regard to fracture // Intern. J. Fracture. 1999. V. 100, N 2. P. 197–205.
23. **Knyazeva A. G.** Modeling of solid-phase combustion with regard to mechanical processes // Modern problems of combustion and its applications: Contributed papers of 4th Intern. school-seminar, Minsk, 2–7 Sept. 2001. Minsk: Inst. of heat- and mass exchange NASB, 2001. P. 39–44.
24. **Knyazeva A. G.** The stationary modes of the reaction front and their stability for solid media with regard to chemically induced internal stresses and strains // Combustion of energetic materials: Selected papers of 5th Intern. symp. on special topics in chem. propulsion, Stresa, Italy, June 18–22, 2000. N. Y.: Begell House, 2002. P. 867–878.
25. **Князева А. Г.** Распространение волны горения в деформируемой сплошной среде // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 3. С. 48–53.

Поступила в редакцию 5/VIII 2002 г.