

**СВЯЗНЫЕ УРАВНЕНИЯ
ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА
В ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩЕЙ ТВЕРДОЙ СМЕСИ
С УЧЕТОМ ДЕФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ**

УДК 536.46+539.3+531

А. Г. Князева

Томский государственный университет,
634050 Томск

Изменение свойств вещества в результате химической реакции (изменение концентраций компонентов), тепловое расширение при нагреве и неоднородности структуры вещества (как в исходном состоянии, так и в ходе нагрева и реагирования) определяют изменение его объема $dV/V_0 = (V - V_0)/V_0$. Для многих твердых тел эти изменения малы и не сказываются на процессах переноса тепла и массы. При больших темпах нагрева или резком различии свойств реагента и продукта изменение объема dV может привести к возникновению напряжений в зоне реакции и даже к разрушению (накоплению новых повреждений и неоднородностей в структуре по сравнению с исходным состоянием). Представим эти изменения в виде

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{N_k, v_p} dT + \sum_k \left(\frac{\partial V}{\partial N_k}\right)_{T, v_p, N_{j, j \neq k}} dN_k + \left(\frac{\partial V}{\partial v_p}\right)_{T, N_k} dv_p + \dots$$

или

$$\frac{V - V_0}{V_0} = 3 \left[\alpha_T (T - T_0) + \sum_k \alpha_k (N_k - N_{k0}) + \alpha_c (v_p - v_{p0}) \right], \quad (1)$$

где $\alpha_T = (1/3)(\partial V/\partial T)V_0^{-1}$ — коэффициент линейного теплового расширения; $\alpha_k = (1/3)(\partial V/\partial N_k)V_0^{-1}$ — коэффициент концентрационного расширения по каждому компоненту; $\alpha_c = (1/3)(\partial V/\partial v_p)V_0^{-1}$ — коэффициент структурного расширения; N_k — концентрация компонента с номером k ; v_p — объем повреждений (несплошностей, пор, трещин и т. д.). В общем случае можно говорить об изменении неоднородностей структуры того или иного типа. Для простоты анализа ограничим рассмотрение их общим объемом. В разложении (1) учтены слагаемые только первого порядка в силу малости коэффициентов α_T , α_k , α_c в соответствии с их смыслом для твердой среды. Найдем, каким образом малые изменения (1) проявляются в уравнениях теплопроводности и диффузии. Для этого вспомним, что при изменении температуры и объема системы основным термодинамическим потенциалом является свободная энергия [1] F . Ее полный дифференциал может быть представлен как

$$dF = dF^0 + dF'. \quad (2)$$

Здесь dF^0 — изменение свободной энергии в результате нагрева и химической реакции:

$$dF^0 = -SdT + \sum_k \mu_k dN_k; \quad (3)$$

μ_k — химический потенциал компонента k ; S — энтропия единицы объема; dF' — изменение свободной энергии в процессе деформирования и разрушения:

$$dF' = \sum_{ij} \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} + \sum_{lm} \chi_{lm} d\omega_{lm}; \quad (4)$$

ε_{ij} — компоненты тензора деформаций; σ_{ij} — компоненты тензора напряжений; ω_{lm} — компоненты тензора поврежденности; χ_{lm} — соответствующий потенциал. Аналогичные подходы используются в механике разрушения [2, 3]. Согласно (1), тензор поврежденности ω_{ij} опишем одним параметром $r = v_p/v_{p0}$. Тогда $\omega_{lm} = r$ для $l = m$ и $\omega_{lm} = 0$ для $l \neq m$. Из (2)–(4) следует

$$\begin{aligned} S &= -(\partial F/\partial T)_{N_k, \varepsilon_{ij}, \omega_{lm}}, & \sigma_{ij} &= (\partial F/\partial \varepsilon_{ij})_{N_k, T, \omega_{lm}}, \\ \mu_k &= (\partial F/\partial N_k)_{\omega_{lm}, \varepsilon_{ij}, N_n, n \neq k, T}, & \chi_{lm} &= (\partial F/\partial \omega_{lm})_{N_k, T, \varepsilon_{ij}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Для изотропной среды, рассмотрением которой ограничимся, и для относительно малых деформаций справедливо разложение свободной энергии в ряд в окрестности недеформированного состояния [4, 5] $F(T, N_k, r^0)$, где $r^0 = (v_p/v_{p0})^0$ — поврежденность недеформированной среды. В общем случае r^0 зависит от температуры и состава смеси. И тогда должны быть определены компоненты тензора χ_{ij} в недеформированном состоянии: $\chi_{ij} = (\partial F^0/\partial r^0)_{N_k, T}$. В частном случае можно принять $r^0 = \text{const} = 1$ для $\varepsilon_{ij} = 0$. С учетом слагаемых второго порядка малости по ε_{ij} имеем

$$F = F^0(T, N_k, r^0) + \left(\frac{\partial F}{\partial I_1}\right)^0 I_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial I_2}\right)^0 I_2 + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial I_1^2}\right)^0 \frac{I_1^2}{2} + \dots, \quad (6)$$

где $I_1 = \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$; $I_2 = \varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij}$.

Из (5), (6) найдем выражения для компонент напряжений:

$$\sigma_{ij} = \delta_{ij} \frac{\partial F}{\partial I_1} + \delta_{ij} I_1 \frac{\partial^2 F}{\partial I_1^2} + 2\varepsilon_{ij} \frac{\partial F}{\partial I_2}. \quad (7)$$

Коэффициенты в разложении (6) (или (7)) попытаемся определить аналогично [4, 6] из эмпирических соображений. Для $i \neq j$ из (7) получим $\sigma_{ij} = 2\varepsilon_{ij}(\partial F/\partial I_2)_{T, N_k, \omega_{lm}}$, $i \neq j$. Из второго закона Гука для чистого сдвига следует $\sigma_{ij} = 2G\varepsilon_{ij}$, откуда имеем $(\partial F/\partial I_2) = G$ (G — модуль сдвига). Для малых чисто упругих деформаций справедливо $G = \mu$ (μ — коэффициент Ламэ или модуль сдвига в пределах упругости). Для систем, подвергающихся нелинейно-упругим или пластическим деформациям, $G = [E/2(1 + \nu)](1 - e) = \mu(1 - e)$ (E — модуль упругости (модуль Юнга), ν — коэффициент Пуассона, e — обобщенная функция деформаций [6, 7], отличная от нуля за пределом упругости).

Для $i = j$ из (7) найдем выражения для компонент σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} , просуммировав которые получим

$$\sigma_{ii} = 3 \frac{\partial F}{\partial I_1} + \varepsilon_{ii} \left[3 \frac{\partial^2 F}{\partial I_1^2} + 2\mu(1 - e) \right] \quad (8)$$

($\varepsilon_{ii} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = I_1$ — объемное изменение). Если нет никаких объемных и массовых сил, а изменение объема ε_{ii} происходит только вследствие теплового, концентрационного и структурного расширения в свободном состоянии, то $\varepsilon_{ii} = (V - V_0)/V_0$. Следовательно,

определим связь между коэффициентами разложения $\partial F/\partial I_1$ и $\partial^2 F/\partial I_1^2$ в виде

$$\frac{\partial F}{\partial I_1} = -\frac{dV}{V_0} \left[3 \frac{\partial^2 F}{\partial I_1^2} + 2\mu(1 - e) \right].$$

Если температура, концентрация компонентов смеси и поврежденность не меняются, т. е. неизменен объем системы, из (8) найдем

$$\sigma_{ii} = \varepsilon_{ii} \left[3 \frac{\partial^2 F}{\partial I_1^2} + 2\mu(1 - e) \right]. \quad (9)$$

В случае одноосного напряженного состояния таких систем справедлив первый закон Гука, согласно которому $\sigma_{11} = E\varepsilon_{11}$, а поперечные деформации, согласно закону Пуассона, связаны с ε_{11} соотношениями $\varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} = -\nu\varepsilon_{11}$. В этом случае имеем $\sigma_{ii} = \sigma_{11} = (E/(1 - 2\nu))\varepsilon_{ii}$. Из сравнения последнего равенства и (9) получим $\partial^2 F/\partial I_1^2 = \lambda + 2\mu e/3$ ($\lambda = E\nu/[(1 - 2\nu)(1 + \nu)]$ — второй коэффициент Ламэ). В результате свободную энергию деформированной системы представим в виде

$$F = F^0 - \frac{dV}{V_0} \left[\frac{2}{3}\mu + \lambda \right] \varepsilon_{kk} + \varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij}\mu(1 - e) + \varepsilon_{kk}^2 \left[\frac{\lambda}{2} + \frac{\mu}{3}e \right], \quad (10)$$

где повторяющиеся индексы, как и выше, означают суммирование. Обобщенный закон Гука для упругопластических деформаций изотропной реагирующей среды с учетом ее поврежденности теперь запишем как

$$\sigma_{ij} = -\delta_{ij} \left[\frac{dV}{V_0} \left(\frac{2}{3}\mu + \lambda \right) - \varepsilon_{kk} \left(\lambda + \frac{2}{3}\mu e \right) \right] + 2\mu(1 - e)\varepsilon_{ij}. \quad (11)$$

Здесь дополнительные слагаемые обязаны своим происхождением изменениям температуры T , концентрации компонентов и структурным нарушениям (1). Последнее отличает полученные соотношения от [6]. Величина $K = \lambda + 2\mu/3$ есть модуль всестороннего сжатия. Для $e = 0$ из (11) получим связь между первыми инвариантами тензоров напряжений и деформаций в виде

$$\sigma_{kk} = 3K \left(\varepsilon_{kk} - \frac{V - V_0}{V_0} \right),$$

что совпадает в соответствующих предельных случаях с известным соотношением для чисто упругих деформаций и постоянного объема [4] и с соотношением, полученным в [8] для систем с внутренними концентрационными напряжениями и деформациями. Аналогия между температурными, концентрационными и структурными напряжениями сохраняется и при наличии вязкой деформации. Для обобщения полученных формул на случай вязкоупругих деформаций запишем (10) в несколько ином виде (положим $e = 0$):

$$F = F^0 - K \frac{V - V_0}{V_0} \varepsilon_{kk} + \mu \left[\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij}\varepsilon_{kk} \right]^2 + \frac{K}{2} \varepsilon_{kk}^2.$$

В [7] при рассмотрении только концентрационных напряжений выделяется отдельно та часть свободной энергии, которая определяется в опытах при отсутствии нагрузок ($\sigma_{ij} = 0$). Поступаем аналогично [7], тогда из последнего выражения найдем

$$F = F_{\text{хим}} - K \frac{dV}{V_0} \varepsilon_{kk} + \mu \left[\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij}\varepsilon_{kk} \right]^2 + \frac{K}{2} \left(\varepsilon_{kk}^2 + \left[\frac{dV}{V_0} \right]^2 \right),$$

где $F_{\text{хим}} = F^0 - (K/2)[dV/V_0]^2$; в dV/V_0 учтены все виды деформаций, сопровождающих химическую реакцию.

Для дальнейшего обобщения выделим из тензоров напряжений и деформаций девиаторную часть с помощью формул $\tau_{ij} = \sigma_{ij} - \delta_{ij}\sigma_{kk}/3$, $e_{ij} = \varepsilon_{ij} - \delta_{ij}\varepsilon_{kk}/3$.

В достаточно общей реологической модели вязкоупругого тела [7, 8] используется операторная связь

$$\mathbf{A}\tau_{ij} = \mathbf{B}e_{ij} \quad (12)$$

(\mathbf{A} , \mathbf{B} — дифференциальные операторы, линейные по времени). Например,

$$\mathbf{A} = a_m \frac{\partial^m}{\partial t^m} + a_{m-1} \frac{\partial^{m-1}}{\partial t^{m-1}} + \dots + a_1 \frac{\partial}{\partial t} + a_0.$$

Указанная выше аналогия позволяет распространить теорию термовязкоупругости и концентрационной вязкоупругости на более общий случай. Из (12) и связи между первыми инвариантами тензоров напряжений и деформаций следует

$$\mathbf{A}\sigma_{ij} = \mathbf{B}[\varepsilon_{ij} - \delta_{ij}\varepsilon_{kk}/3] + \delta_{ij}\mathbf{A}K \left[\varepsilon_{kk} - \frac{dV}{V_0} \right],$$

откуда для конкретных типов операторов \mathbf{A} и \mathbf{B} получим соотношения между напряжениями и деформациями для частных случаев вязкоупругих сред. Так, для вязкоупругой модели Максвелла [9]

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2\mu} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{2\alpha}, \quad \mathbf{B} = \frac{\partial}{\partial t}$$

(α — сдвиговый коэффициент вязкости) имеем

$$\dot{\sigma}_{ij} + \frac{\mu}{\alpha} \sigma_{ij} = 2\mu \dot{\varepsilon}_{ij} + \delta_{ij} \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(K\varepsilon_{ij} - K \frac{dV}{V_0} \right) - \frac{2}{3} \mu \dot{\varepsilon}_{ij} + \frac{\mu K}{\alpha} \left(\varepsilon_{kk} - \frac{dV}{V_0} \right) \right]. \quad (13)$$

Кроме обобщенных соотношений (11), (13), используя (5), найдем химические потенциалы компонентов реагирующей смеси:

$$\mu_k = \mu_k^0 - \varepsilon_{mm} \frac{\partial}{\partial N_k} \left[\frac{dV}{V_0} \left(\frac{2}{3} \mu + \lambda \right) \right] + \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} \frac{\partial}{\partial N_k} \mu(1-e) + \varepsilon_{mm}^2 \frac{\partial}{\partial N_k} \left[\frac{\lambda}{2} + \frac{\mu}{3} e \right]$$

(μ_k^0 — химический потенциал компонента k в отсутствие напряжений и деформаций).

Аналогично получим выражения для энтропии

$$S = -S_0 + \varepsilon_{mm} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{dV}{V_0} \left(\frac{2}{3} \mu + \lambda \right) \right] - \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} \frac{\partial}{\partial T} \mu(1-e) - \varepsilon_{mm}^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\lambda}{2} + \frac{\mu}{3} e \right] \quad (14)$$

и потенциала поврежденности

$$\chi_{lm} = \chi_{lm}^0 - \varepsilon_{kk} \frac{\partial}{\partial \omega_{lm}} \left[\frac{dV}{V_0} \left(\frac{2}{3} \mu + \lambda \right) \right] + \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} \frac{\partial}{\partial \omega_{lm}} \mu(1-e) + \varepsilon_{kk}^2 \frac{\partial}{\partial \omega_{lm}} \left[\frac{\lambda}{2} + \frac{\mu}{3} e \right].$$

В частном случае постоянных свойств λ и μ имеем

$$\mu_k = \mu_k^0 - (3\lambda + 2\mu) \alpha_k \varepsilon_{mm}, \quad S = -S^0 + (3\lambda + 2\mu) \alpha_T \varepsilon_{mm},$$

$$\chi_{lm} = \chi_{lm}^0 - \delta_{lm} (3\lambda + 2\mu) \alpha_c v_{p0} \varepsilon_{kk}.$$

В соответствии с принятым определением тензора поврежденности компоненты тензора χ_{lm}^0 представим в виде, аналогичном ω_{lm} :

$$\chi_{lm}^0 = \left(\partial F^0 / \partial r^0 \right)_{N_k T} = h^0, \quad l = m; \quad \chi_{lm}^0 = 0, \quad l \neq m.$$

Здесь h^0 определяется внутренними свойствами среды и ее структурой. В частности, если под r^0 понимать относительный объем дислокаций в кристалле (скоплений дислокаций), являющихся потенциальными центрами разрушения (зарождения микротрещин) [10] и потенциальным местом преимущественного образования зародыша продукта при возбуждении твердофазной реакции [11], то h^0 будет их структурным химическим потенциалом. По аналогии можно ввести потенциал для поврежденностей любого типа. Варианты тензорного описания поврежденности среды содержатся, например, в [2, 12, 13].

Общими для любого типа сплошных сред (с поврежденностью и без нее) являются уравнения баланса любой аддитивной величины a [1, 5]:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_a + \dot{\varphi}_a, \quad (15)$$

где \mathbf{J}_a — поток величины a ; $\dot{\varphi}_a$ — сумма источников и стоков для a (компонентов реагирующей смеси, поврежденностей различного типа), а также соотношения Онзагера, связывающие потоки и действующие на них силы. Дополнительно выпишем уравнения равновесия:

$$\sigma_{ij,i} + \mathbf{X}_i = 0 \quad (16)$$

(\mathbf{X}_i — компоненты вектора внешних сил). Для быстропротекающих процессов в (16) нужно учитывать инерционные слагаемые.

Дальнейшие рассуждения лучше вести для конкретных типов реакций и сред. Предположим, что в системе протекает твердофазная реакция, которую можно описать схемой $A_s \rightarrow B_s$. «Начальный» химический потенциал μ^0 , энтропия S^0 и исходные свойства среды определены с учетом ее «начальной» поврежденности. Уравнение энергии в форме обобщенного уравнения теплопроводности для простой изотропной среды запишем в виде [5]

$$T \frac{\partial S}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_q + W,$$

где $T \partial S / \partial t$ — количество тепла, поглощаемое в единице объема за единицу времени; \mathbf{J}_q — плотность теплового потока; W — плотность внутренних источников и стоков тепла (например, химической природы). Пренебрегая перекрестными эффектами, т. е. принимая, что плотность потока тепла пропорциональна только градиенту температуры $\mathbf{J}_q = -\lambda_T \operatorname{grad} T$, и учитывая, что $\partial S^0 / \partial t = -(c_\epsilon \rho_0 \partial T / \partial t) T^{-1}$ [1, 5], с помощью (14) найдем

$$\rho_0 c_\epsilon \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div}(\lambda_T \operatorname{grad} T) + W - T \frac{\partial}{\partial t} \epsilon_{kk} \frac{\partial}{\partial T} \left[K \frac{dV}{V_0} \right]. \quad (17)$$

В частном случае упругой одноосной деформации (т. е. когда от нуля отлична только одна компонента тензора $\epsilon_{ij} - \epsilon_{11}$) имеем

$$\epsilon_{kk} = \epsilon_{11} \quad \text{и} \quad \sigma_{11} = (\lambda + 2\mu)\epsilon_{11} - K dV/V_0, \quad \sigma_{22} = \sigma_{33} = \lambda \epsilon_{11} - K dV/V_0.$$

Для рассматриваемой реакции из (1) получим

$$\frac{dV}{V_0} = 3[\alpha_T(T - T_0) + \Delta\alpha_\eta\eta + \alpha_c v_{p0}(r - 1)]. \quad (18)$$

Здесь η — степень превращения вещества; величина $\Delta\alpha_\eta$ пропорциональна разности коэффициентов концентрационного расширения продукта и реагента. В общем случае параметр $\Delta\alpha_\eta$ может иметь любой знак. Если $\Delta\alpha_\eta > 0$, то концентрационные напряжения будут растягивающими, в противном случае — сжимающими. Структурные неоднородности типа дислокаций и микротрещин должны способствовать релаксации растягивающих напряжений, поэтому логично принять $\alpha_c < 0$. Заметим, что неоднородности — сами источники напряжений. Поэтому принципиально возможны и положительные значения α_c . В отсутствие внешних сил из (16), (18) и соотношений закона Гука следует

$$\epsilon_{11} = \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + 2\mu} \frac{dV}{3V_0}, \quad (19)$$

т. е. величина и знак деформаций, сопровождающих химическую реакцию в твердой фазе, зависят от температуры (значит, от теплового эффекта реакции), степени превращения (или изменения свойств вещества в ходе реакции) и поврежденности среды. В свою очередь, внутренние деформации непосредственно влияют на поле температур. Например, для неизменных λ, μ имеем

$$\rho_0 c_\epsilon \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \lambda_T \frac{\partial T}{\partial x} + W - T \frac{(3\lambda + 2\mu)^2}{\lambda + 2\mu} \alpha_T^2 \left[\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\Delta\alpha_\eta}{\alpha_T} \frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{\alpha_c v_{p0}}{\alpha_T} \frac{\partial r}{\partial t} \right],$$

где слагаемые в квадратных скобках — дополнительные источники и стоки тепла, объясненные своим происхождением связности процессов деформирования, теплопереноса и разрушения вещества. Степень влияния последнего на температуру определяется конкретной кинетикой разрушения. Во многих моделях [13] скорость накопления повреждений $\partial r / \partial t$ — функция давления $p < 0$, которое определим как

$$p = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) / 3. \quad (20)$$

Следовательно, при протекании химической реакции степень поврежденности среды есть свойство самой реакции. В простейшем случае, когда накопление продукта реакции определяется только актом химического превращения, для η запишем

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = z_0 \varphi_1(\eta) \varphi_2(T, \sigma_{ij}, \epsilon_{ij}). \quad (21)$$

При построении макрокинетических моделей различных твердофазных реакций [11] возникает вопрос о механизме твердотельной диффузии (см., например, [8, 14, 15]), которая, в сущности, и определяет скорость реакции в твердом веществе или является одной из ее основных стадий. Полагая, что поток каждого компонента \mathbf{J}_k зависит только от градиента его химического потенциала, и учитывая известное выражение для диагональных кинетических коэффициентов в соотношениях Онзагера $L_{kk} = D_{kk} N_k / (kT)$ (k — постоянная Больцмана), для неизменных свойств λ, μ имеем

$$\mathbf{J}_1 = -L_{11} \left\{ \nabla \mu_1^0 + (\alpha_2 - \alpha_1) (3\lambda + 2\mu) \nabla \epsilon_{kk} \right\}, \quad \mathbf{J}_2 = -L_{22} \left\{ \nabla \mu_2^0 - (\alpha_2 - \alpha_1) (3\lambda + 2\mu) \nabla \epsilon_{kk} \right\}$$

($\nabla \mu_1^0, \nabla \mu_2^0$ — химические потенциалы суммарных реагента и продукта без учета деформаций, $\nabla \mu_k^0 = kT \nabla N_k / N_k$). Пользуясь понятием степени превращения, из (15) и последних

соотношений получим

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \operatorname{div} [D' \operatorname{grad} \eta] + z_0 \varphi_1(\eta) \varphi_2(T, \sigma_{ij}, \varepsilon_{ij}),$$

где

$$D' = D_{22} \left(1 - \Delta \alpha_\eta \frac{3\lambda + 2\mu}{kT} \eta \frac{\nabla \varepsilon_{kk}}{\nabla \eta} \right)$$

— эффективный коэффициент диффузии. В частном случае одноосной деформации и постоянных λ, μ имеем

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D_{22} \frac{\partial \eta}{\partial x} + z_0 \varphi_1 \varphi_2 - \Delta \alpha_\eta (3\lambda + 2\mu) D_{22} \left[\frac{\eta}{kT} \frac{\partial^2 \varepsilon_{11}}{\partial x^2} - \frac{\eta}{kT^2} \frac{\partial \varepsilon_{11}}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{1}{kT} \frac{\partial \varepsilon_{11}}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial x} \right] \quad (22)$$

(ε_{11} — результат самой химической реакции).

Уравнение диффузии (22) существенно нелинейное уже при таком «примитивном» подходе к массопереносу в твердом теле. При рассмотрении конкретных механизмов диффузии в кристаллических телах или стеклообразных полимерах уравнения еще более усложняются. Принципиальным здесь является учет возможных обратных связей между диффузией в твердом теле, скоростью химической реакции и напряжениями и деформациями, неизбежно сопровождающими твердофазную реакцию. В зависимости от величины и знака возникающих суммарных деформаций эффективный коэффициент диффузии может как уменьшаться, так и увеличиваться, что определяется конкретным типом реакции.

Аналогичное уравнение диффузионного типа может быть построено для поврежденности среды r , в частности для дислокаций.

Рассмотрим два различных примера применения предложенного подхода. Простейшая модель инициирования твердофазной реакции $A_s \rightarrow B_s$ (нестационарного твердофазного горения) включает уравнение энергии в форме обобщенного уравнения теплопроводности, следующее из (19):

$$c'_\varepsilon \rho_0 \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda r \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q'_0 z_0 \varphi_1(\eta) \varphi_2(T) - \varphi_3(T, r),$$

где

$$c'_\varepsilon = c_\varepsilon \left[1 + \delta \frac{T}{T_*} \right]; \quad Q'_0 = Q_0 \left[1 - \delta g \frac{T}{T_*} \right];$$

$$\varphi_2(T) = \exp \left(-\frac{E}{RT} \right); \quad \varphi_1(\eta) = 1 - \eta; \quad \varphi_3(T, r) = \frac{\varkappa}{\gamma} \delta \frac{T}{T_*} \frac{\partial r}{\partial t}$$

— тепловыделение в результате разрушения; $\gamma = c_\varepsilon \rho_0 R T_*^2 / (E Q_0)$ — малый параметр в теории горения; $g = \Delta \alpha_{BA} c_\varepsilon \rho_0 / (\alpha_T Q_0)$; $\varkappa = \alpha_c v_{c0} c_\varepsilon \rho_0 / (\alpha_T V_0 Q_0) < 0$; $\delta = (3K \alpha_T)^2 T_* / [(\lambda + 2\mu) c_\varepsilon \rho_0]$ — коэффициент связности полей деформаций и температуры, а также уравнение для неподвижного продукта (20), где функция тепловыделения зависит только от температуры и доли реагента ($1 - \eta$), и начальные и граничные условия

$$x = 0: \quad -\lambda_T \frac{\partial T}{\partial x} = q_0, \quad x \rightarrow \infty: \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad t = 0: \quad T = T_0, \quad \eta = 0.$$

Деформации связаны с другими величинами соотношением (17).

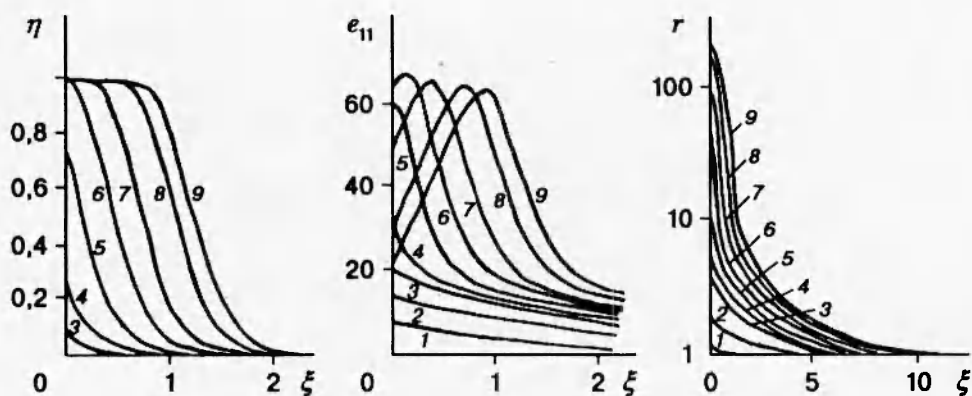


Рис. 1. Пространственные распределения степени превращения η , деформаций ϵ_{11} и удельного объема повреждений r в различные моменты времени: линии 1-9 соответствуют $\tau = 2; 6; 10; 11,5; 13,3; 15; 16,7; 18,7; 20$

В переменных

$$\theta = \frac{T - T_*}{RT_*^2/E}, \quad \xi = \frac{x}{\sqrt{\alpha \Gamma t_*}}, \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad r = \frac{v_c}{v_{c0}}, \quad \epsilon_{11} = \epsilon_{11}/\epsilon_*, \quad \epsilon_* = 3\alpha_T K(T_* - T_0)/(\lambda + 2\mu)$$

такую задачу запишем в виде

$$f_1(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \varphi_1(\eta) \varphi_2(\theta) f_2(\theta) - \frac{\partial r}{\partial \tau} f_3(\theta),$$

$$\epsilon_{11} = \theta + \theta_0 + \frac{g}{\gamma} \eta + \frac{\alpha}{\gamma} (r - 1), \quad \frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \gamma \varphi_1(\eta) \varphi_2(\theta),$$

$$\xi \rightarrow 0: \quad -\partial \theta / \partial \xi = Q_0, \quad \xi \rightarrow 0: \quad \partial \theta / \partial \tau = 0; \quad \tau = 0: \quad \theta = -\theta_0, \quad \eta = 0, \quad r = 1,$$

где

$$\theta_0 = \frac{T_* - T_0}{RT_*^2/E} \gg 1; \quad Q_0 = \frac{q_0 E \sqrt{\alpha \Gamma t_*}}{RT_*^2}; \quad \varphi_2(\theta) = \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta \theta}\right);$$

$$\varphi_1(\eta) = 1 - \eta; \quad \beta = RT_*^2/E \ll 1;$$

T_* — характерная для процесса температура (например, температура зажигания [16]); t_* — характерное время химической реакции (например, период адиабатической индукции при температуре T_* [16]). Для накопления повреждений примем закон, достаточно популярный в механике разрушения [13]:

$$\frac{\partial v_c}{\partial t} = -\frac{p}{\alpha_c} \left[v_c + v_c^* \exp\left(-\frac{p}{p_0}\right) \right], \quad p < 0, \quad \frac{\partial v_c}{\partial t} = 0, \quad p \geq 0.$$

Здесь p_0 характеризует критический уровень среднего давления (20), который необходим для зарождения повреждений; α_c имеет смысл и размерность динамической вязкости; v_c^* — удельный объем потенциальных центров образования трещин или пор, который в принципе может быть отождествлен с v_{c0} . В безразмерных переменных имеем

$$\frac{\partial r}{\partial \tau} = -s k_c \left[r + \exp\left(-\frac{s}{s_0}\right) \right], \quad s < 0,$$

где $s = p/\sigma_*$; $s_0 = p_0/\sigma_*$; $k_c = \sigma_* t_*/\alpha_c$; $\sigma_* = \varepsilon_*(\lambda + 2\mu)$. В отличие от существующих теорий подобных процессов, здесь ясно видна физическая причина зависимости теплоемкости от температуры, явно получена зависимость тепловыделения в химической реакции от ее типа: если реакция идет с расширением объема ($g > 0$), то концентрационные напряжения и деформации уменьшают суммарный экзoeffект; если реакция идет с уменьшением объема ($g < 0$), то будем иметь эффект от кажущейся параллельной экзотермической реакции. В соответствии со смыслом входящих в безразмерный комплекс α_c физических параметров величина его, скорее всего, мала, так как $\alpha_c \sim \alpha_T Q_0 / (c_\varepsilon \rho_0)$ и $v_c/v_{c0} \ll 1$. Коэффициент связности δ , вычисленный при температуре T_* , имеет порядок 1, что отличает его от аналогичного коэффициента в теории термоупругости. Пример численного решения задачи для $\beta = 0,032$, $\delta = 0,392$, $g = 2$, $\theta_0 = 16,2$, $k_c = 0,03$, $s_0 = 4,18$, $\alpha = -10^{-2}$, $\gamma = 0,034$ представлен на рис. 1, откуда видно, что деформации следуют за зоной химической реакции в глубь вещества, а растягивающие напряжения в плоскости фронта приводят к разрушению в реакционной зоне. Значения параметров p_0 , α_c , использованные в оценках s_0 , k_c , характерны для механики разрушения.

Расчеты показывают, что всевозможные энергетические слагаемые, входящие в уравнение теплопроводности (тепловыделение в реакции, эндoeffект или экзoeffект кажущейся параллельной реакции, выделение тепла вследствие разрушения...), сравнимы по величине и в зависимости от значений параметров приводят к различным режимам распространения реакции. Как результат определяемые в эксперименте характеристики зоны реакции могут и не иметь того физического смысла, который им придается в соответствии с классическими теориями зажигания и горения. Анализ стационарной модели фронта твердофазного горения, основанный на подобных идеях, проведен в [17].

В качестве второго примера рассмотрим стационарную модель реакции разложения $A_s \rightarrow B_g$. Макрокинетические модели диффузионных реакций распространены весьма мало. Особенности таких реакций можно очертить довольно кратко. Это — локализация реакции на границе раздела реагента и продукта, важная роль процессов переноса того или иного типа и наличие обратной связи между различными физическими явлениями, сопровождающими реакцию. Разложение твердых веществ в изотермических условиях может начинаться с поверхности по двум основным причинам. Во-первых, здесь обеспечены наилучшие условия для отвода продукта реакции (жидкого или газообразного), во-вторых, поверхность твердого вещества сама по себе является наиболее «активным местом» реагента, где сосредоточены неоднородности — потенциальные центры образования зародышей продукта. В этом случае начальная концентрация продукта в поверхностном слое будет характеристикой химической активности вещества. В дальнейшем реакция имеет фронтовой характер благодаря наличию обратных связей между различными физическими явлениями и химической реакцией. Простейшая стационарная модель распространения фронта реакции $A_s \rightarrow B_g$ (в изотермических условиях) с учетом деформирования и разрушения следует из (17), (21), (22) и включает уравнение расхода твердого реагента A , который считаем неподвижным,

$$-v_n \frac{d\eta_1}{dx} = -z_1 \eta_1^n \eta_2^m, \quad x > 0,$$

уравнение диффузии газообразного продукта B в твердой фазе

$$-v_n \frac{d\eta_2}{dx} = D_s \frac{d}{dx} \left\{ \frac{d\eta_2}{dx} - \frac{\eta_2}{kT} 3K \alpha_T \frac{de_{11}}{dx} \right\} + z_2 \eta_1^n \eta_2^m, \quad x > 0,$$

где $e_{11} = 3K\{\alpha_A(\eta_1 - \eta_{10}) + \alpha_B(\eta_2 - \eta_{20}) + \alpha_c(v_c - v_{c0})\}$, уравнение диффузии продукта в газовой фазе ($\eta_2 \rightarrow \eta_g$)

$$-v_n \frac{d\eta_g}{dx} = D_g \frac{d^2\eta_g}{dx^2}, \quad x < 0,$$

балансные соотношения на границе раздела фаз $x = 0$

$$\eta_g = \eta_2 = \eta_*, \quad -D_g \frac{d\eta_g}{dx} = -D_s \frac{d\eta_2}{dx} + D_s \frac{\eta_2}{kT} 3K\alpha_T \frac{d\varepsilon_{11}}{dx}$$

и условия на бесконечном удалении от $x = 0$

$$x \rightarrow \infty: \quad \eta_1 = 1, \quad \eta_2 = 0; \quad x \rightarrow -\infty: \quad \eta_g = \eta_g^\infty.$$

Стационарная задача записана в системе координат, связанной с фронтом реакции; величина $z_2/z_1 = k_0$ показывает, сколько молей вещества B образуется из вещества A ; источниковые слагаемые в уравнениях для компонентов отражают автокаталитический характер большинства реакций разложения [11] в твердой фазе; n и m — формальные порядки реакции по реагенту и продукту (как правило, дробные величины). Поверхность раздела фаз твердое вещество — газ определим по условию $x = 0$: $\eta_1 \rightarrow 0$, $v_c/V_0 \rightarrow 1$, что фактически соответствует «полному» разрушению. В стационарной задаче уравнение диффузии в газе имеет только тривиальное решение $\eta_g = \eta_g^\infty = \eta_2(0) = \eta_*$. Уравнения в твердой фазе допускают первый интеграл. В результате задача сводится к интегрированию системы дифференциальных уравнений первого порядка, которая в переменных $\xi = x/\sqrt{D_s/z_1}$ и $r_1 = v_c/V_0$ (отлично от r) записывается в виде

$$\frac{d\eta_1}{d\xi} = \eta_1^n \eta_2^m w_n^{-1},$$

$$\frac{d\eta_2}{d\xi} [1 - \omega\eta_2] = -\left\{ w_n \eta_2 + k_0 w_n (\eta_1 - 1) - \omega \alpha^{-1} \eta_1^{-n} \eta_2^{-m-1} w_n^{-1} - \frac{\omega \varepsilon}{\alpha r_{10}} \eta_2 \frac{dr_1}{d\xi} \right\},$$

$$\frac{dr_1}{d\xi} = \begin{cases} s\gamma_c[r_1 + r_{10}\exp(-s/s_0)]/w_n, & s < 0, \\ 0, & s \geq 0, \end{cases}$$

$$e_{11} = \eta_1 - 1 + \alpha\eta_2 + \varepsilon(r_1 - r_{10})/r_{10},$$

$$\xi \rightarrow \infty: \quad \eta_1 = 1, \quad \eta_2 = 0, \quad r_1 = r_{10} = v_{c0}/V_0 \ll 1;$$

$$\xi \rightarrow 0: \quad \eta_1 = \eta_{1*} \ll 1, \quad \eta_2 = \eta_{2*} \leq k_0, \quad r_1 \rightarrow 1,$$

где $\alpha = \alpha_B/\alpha_A$; $\omega = 3K\alpha_B^2\varepsilon_*/kT\alpha_A$; $\varepsilon_* = 3\alpha_A K N_{A0}/(\lambda + 2\mu)$; $e_{11} = \varepsilon_{11}/\varepsilon_*$; $w_n = v_n/\sqrt{D_s z_1}$; $\varepsilon = \alpha_c v_{c0}/(\alpha_A N_{A0})$.

Анализ показывает, что каждому значению скорости фронта $w_n > w_{n*}$, удовлетворяющему условиям задачи и монотонности профиля концентраций $\eta_1 \in]0, 1[$, соответствует единственное значение константы скорости роста трещин γ_{c*} , обеспечивающее совместное стационарное распространение зоны химической реакции и зоны разрушения. Пример профилей концентраций, напряжений, деформаций и объема повреждений в реакционной зоне стационарной волны химической реакции приведен на рис. 2.

Заметим, что подобные режимы распространения химического превращения наблюдаются и в реальных условиях. Так, разрушение в реакционной зоне характерно для разложения азидов, перхлората аммония, перманганата калия [11, 18], где диффузия является

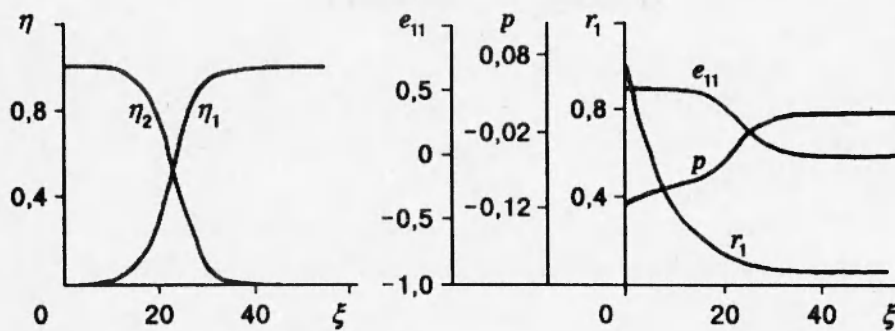


Рис. 2. Профили концентраций, напряжений, деформаций и степени поврежденности в стационарной волне химической реакции $A_s \rightarrow B_g$: $p = 3,5$; $r_{10} = 0,05$; $\omega = 0,3$; $w_n = 3,0$; $\varkappa = 0,1$; $\alpha = 2,0$; $k_0 = 1$; $\gamma_{c*} = 1,71$

одной из элементарных стадий реакции.

В заключение отметим, что применяемые выше коэффициенты α_k , α_T , α_c — известные величины в теории тепломассопереноса [6], упругости [4], в термомеханике [9] и связанных теориях переноса вещества и деформирования [8, 9, 14, 15], но при рассмотрении конкретных физических процессов или реакций различных типов требуют уточнения. Так, для чисто твердофазной диффузии в системе двух веществ (A и B) отношение коэффициентов концентрационного расширения α_A и α_B принимается равным отношению атомных объемов диффундирующих веществ [8, 14], под которыми понимается тот объем, который занимает данный атом в своей кристаллической решетке. Если вещества A и B находятся в разных фазах, то отношение коэффициентов, видимо, должно быть пропорционально отношению характерных для этих веществ атомных или молекулярных объемов. Естественно, что при перемещении газообразного продукта в твердой фазе по направлению в газовую фазу это отношение меняется.

Следовательно, в общем случае коэффициенты α_T , α_k , α_c — функции температуры, концентрации компонентов и поврежденности среды, как это принято в [6]. Величина v_c (объем повреждений) заимствована из кинетической теории разрушения [2, 3, 13]. В литературе известны и многочисленные модели сред с химическими реакциями [5]. Но по каким-то историческим причинам подобные модели не получили распространения в макрокинетике.

Рассмотренный подход к построению уравнений переноса в твердом теле в дополнение к [19] может быть применен к анализу и макрокинетическому моделированию не только медленных твердофазных реакций, примеры которых приведены в [11], но и к моделированию СВС-процессов, реакций в особых условиях (например, в условиях высоких давлений и деформаций) и к твердофазной детонации. Высокие скорости химической реакции и аномальные скорости переноса массы, вероятно, связаны с описанными выше механизмами взаимодействия различных физических и химических процессов.

Для построения моделей анизотропных и нелинейных сред применимы подобные методы, обзор которых содержится в [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08220).

ЛИТЕРАТУРА

1. Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высш. шк., 1991.
2. Наймарк О. Б. О деформационных свойствах и макроскопической кинетике разрушения полимеров с субмикротрещинами // Механика композит. материалов. 1981. №1. С. 16–22.
3. Аптуков В. Н. Модель термоупруговязкопластической поврежденной среды. Приложение к откольному разрушению // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22, № 2. С. 120–130.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М.: Наука, 1987.
5. Петров Н., Бранков Й. Современные проблемы термодинамики. М.: Мир, 1986.
6. Никитенко Н. И. Сопряженные и обратные задачи тепломассопереноса. Киев: Наук. думка, 1988.
7. Безухов Н. И. Основы теории упругости, пластичности и ползучести. М.: Высш. шк., 1968.
8. Еремеев В. С. Диффузия и напряжения. М.: Энергоатомиздат, 1984.
9. Боли Б., Уайнер Д. Теория температурных напряжений. М.: Мир, 1964.
10. Владимиров В. И., Орлов А. И. Энергия активации зарождения микротрещин в голове скопления дислокаций // Физика твердого тела. 1969. Т. 11, вып. 2. С. 370–378.
11. Браун Р., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983.
12. Мовчан А. А. Феноменологическое описание дислокационного механизма образования зародышевых дефектов при пластическом деформировании // ПМТФ. 1987. № 1. С. 147–155.
13. Ахмадеев Н. Х. Динамическое разрушение твердых тел в волнах напряжений. Уфа, 1988.
14. Гегузин Я. Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979.
15. Любов Б. Я. Кинетическая теория фазовых превращений. М.: Metallургия, 1969.
16. Вилюнов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ. Новосибирск: Наука, 1984.
17. Князева А. Г. Скорость фронта простейшей твердофазной химической реакции и внутренние механические напряжения // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 1. С. 44–54.
18. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969.
19. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. В 2 т. М.: Наука, 1987.

*Поступила в редакцию 24/V 1994 г.,
в окончательном варианте — 21/III 1995 г.*
