Лекция 14

Термоупругость – динамические задачи
Связанная модель твердофазного горения

Л.11: Особенности реакций в твердой фазе
Простейшие модели многокомпонентных сред

Л.9: $f = f(T, \varepsilon_{ij})$:

$$\boxed{\begin{aligned} ds &= \frac{C_\varepsilon}{T}dT + \frac{\beta_{ij}}{\rho}d\varepsilon_{ij}, \\ d\sigma_{ij} &= -\beta_{ij}dT + C_{ij\alpha\beta}d\varepsilon_{\alpha\beta} \end{aligned}}$$

Термоупругое тело

$$d\sigma_{ij} = 2\mu d\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}[\lambda d\varepsilon_{kk} - Kdw],$$

$$w = 3\alpha_T(T - T_0)$$

Из этих моделей мы будем исходить

Изотропная среда

Уравнение неразрывности
$$\frac{d\rho}{dt} + \rho\nabla\cdot\mathbf{v} = 0$$

Уравнение баланса для компонентов
$$\rho\frac{dC_k}{dt} = -\nabla\cdot\mathbf{J}_k + \sigma_k,$$

Уравнение энергии в форме уравнения теплопроводности
$$\rho C_\varepsilon\frac{dT}{dt} = -\nabla\cdot\mathbf{J}_T - \rho\sum_{k=1}^{n}h_k\frac{dC_k}{dt} - 3TK\alpha_T\frac{d\varepsilon_{ll}}{dt}$$

Уравнение движения
$$\rho\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \nabla\cdot\boldsymbol{\sigma}$$

Уравнение состояния
$$d\sigma_{ij}^e = 2\mu d\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}[\lambda d\varepsilon_{kk} - Kdw],$$

$$dw = 3\left[\alpha_T dT + \sum_{k=1}^{n}\alpha_k dC_k\right]$$

Учитывая особенности превращений в твердых средах, явно «не учитываем» явления диффузии. Считаем, что их роль проявляется в кинетике (кинетических функциях)

Малые деформации: $\rho \approx \rho_0 = const$

$$\rho_0 C_\varepsilon\frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla\cdot\mathbf{J}_T - \rho_0\sum_{k=1}^{n}h_k\frac{\partial C_k}{\partial t} - 3TK\alpha_T\frac{\partial\varepsilon_{ll}}{\partial t}$$

$$\boxed{\rho_0\frac{\partial^2\mathbf{u}}{\partial t^2}} = \nabla\cdot\boldsymbol{\sigma}$$

$$\rho_0\frac{\partial C_k}{\partial t} = \sigma_k,$$

$$\sigma_{ij}^e = 2\mu\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}[\lambda\varepsilon_{kk} - Kw],$$

$$w = 3\left[\alpha_T(T - T_0) + \sum_{k=1}^{n}\alpha_k(C_k - C_{k0})\right]$$

Частные варианты:

Модель термоупругого тела

теплопроводность

Тепловая теория горения

Тепловая теория твердофазного горения

Единственная реакция $A \rightarrow B$
реагент → продукт

$$w = 3[\alpha_T(T - T_0) + \alpha_A(C_A - C_{A0}) + \alpha_B(C_B - C_{B0})] =$$
$$= 3[\alpha_T(T - T_0) + (\alpha_B - \alpha_A)(C_B - C_{B0})]$$

$$C_A + C_B = C_{A0} + C_{B0} = 1$$

Диффузия много медленнее теплопроводности!

$$\rho_0\frac{\partial C_B}{\partial t} = \sigma_B,$$

Все «тонкие» процессы влияют на кинетику

$$\rho_0 C_\varepsilon\frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla\cdot\mathbf{J}_T - \underbrace{\rho_0(h_B - h_A)}_{}\frac{\partial C_B}{\partial t} - 3TK\alpha_T\frac{\partial\varepsilon_{ll}}{\partial t}$$

$$C_\varepsilon \approx C_\sigma$$

0

Не учитываем тепловое расширение (напряжения и деформации не влияют на скорость реакции):

Теория зажигания

Теория горения

Теория теплового взрыва для КС

Простейшая модель твердофазного горения

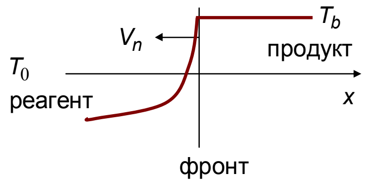
$$\rho C\frac{\partial T}{\partial t}=\lambda_T\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+Q\frac{\partial\eta}{\partial t},\qquad \frac{\partial\eta}{\partial t}=\Phi(T,\eta)$$

$$c\rho v_n\frac{dT}{dx}=\lambda\frac{d^2T}{dx^2}+Q\Phi(T,\eta)\qquad(1)$$

$$v_n\frac{d\eta}{dx}=\Phi(T,\eta)\qquad(2)$$

$$x\to-\infty:\quad T=T_0,\ \eta=0\qquad(3)$$

$$x\to+\infty:\quad T=T_b,\ \eta=1\qquad(4)$$



$$T_b=T_0+\frac{Q}{c\rho}\qquad(5)$$

Первые оценки скорости распространения фронта принадлежат Новожилову Б.В.

η - степень превращения (доля продукта реакции)

Элементарная модель процесса, которая в теории твердофазного горения изучена наиболее полно, основана на следующих положениях:
1) поле температур в волне горения одномерно; температура изменяется только в направлении перемещения фронта горения; температурные неоднородности, связанные с гетерогенностью системы, несущественны;
2) диффузионный перенос продукта горения в направлении перемещения фронта горения отсутствует;
3) скорость тепловыделения при горении определяется обычными законами, справедливыми для гомогенных реакций; в зоне реакции вещества не плавятся;
4) физические параметры, характеризующие систему, не изменяются в ходе процесса

Горение + детонация

Пусть теперь в термоупругой среде протекает единственная химическая реакция

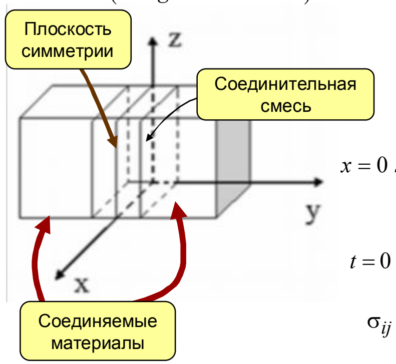
Схема реакции

$$A\to B\quad(\boldsymbol{Re}\,aget\to\boldsymbol{Pr}\,oduct)$$

$$\rho c_\varepsilon\frac{\partial T}{\partial t}=\lambda_T\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}-\boxed{3K\alpha_T T\frac{\partial\varepsilon_{kk}}{\partial t}}+\boxed{Q\Phi(T,\eta)}\qquad(1)$$

$$\boxed{\rho\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}=\frac{\partial\sigma_{11}}{\partial x},}\qquad(2)$$

$$\boxed{\frac{\partial\eta}{\partial t}=k\varphi_1(\eta)\varphi_2(T)=\Phi(T,\eta),}\qquad(3)$$



$$x=0:\quad T=T_s,\quad T_s>>T_0;\qquad u=0\ \text{ или }\ \sigma_{11}=0$$

$$x\to\infty:\qquad \lambda_T\frac{\partial T}{\partial x}=0$$

$$t=0:\quad T=T_0, u=0\qquad \varepsilon_{kk}=\varepsilon_{11}=\varepsilon=\partial u/\partial x$$

$$\sigma_{ij}=2\mu\varepsilon_{ij}+\delta_{ij}\left[\lambda\varepsilon_{kk}-\boxed{3K\alpha_T(T-T_0)}\right]\qquad(4)$$

$$\sigma_{11}\neq0,\ \sigma_{22}=\sigma_{33}\neq0,\ \sigma_{12}=\sigma_{23}=\sigma_{31}=0$$

Поджигание – со стороны плоскости (zOy), где температура «мгновенно» повышается.

определение $\varepsilon=\dfrac{\partial u}{\partial x}$ и (4) используем в (2)

В результате придем к системе уравнений в деформациях

$$\begin{cases}\rho_0 c_\varepsilon\dfrac{\partial T}{\partial t}=\lambda_T\dfrac{\partial^2 T}{\partial x^2}-3K\alpha_T T\dfrac{\partial\varepsilon_{kk}}{\partial t}+Qk\varphi_1(\eta)\varphi_2(T)\\ \dfrac{\partial\eta}{\partial t}=k\varphi_1(\eta)\varphi_2(T),\quad \varphi_2(T)=\boldsymbol{exp}\left(-\dfrac{E}{RT}\right)\\ \rho\dfrac{\partial^2\varepsilon}{\partial t^2}=(\lambda+2\mu)\dfrac{\partial^2\varepsilon}{\partial x^2}-3K\alpha_T\dfrac{\partial^2 T}{\partial x^2}\end{cases}\qquad(5)$$

$$\theta=\frac{T-T_0}{T_*-T_0}\qquad \xi=\frac{x}{x_*}\qquad \tau=\frac{t}{t_*}\qquad e=\frac{\varepsilon}{\varepsilon_*}\qquad(6)$$

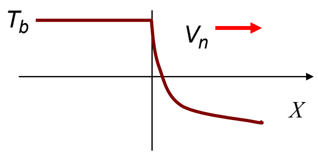
$$\begin{cases}\dfrac{\partial\theta}{\partial\tau}=\dfrac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2}-\omega(\theta+\sigma)\dfrac{\partial e}{\partial\tau}+\boxed{\varphi_1(\eta)\varphi_2(\theta)}\qquad \dfrac{\partial^2 e}{\partial\xi^2}-\dfrac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2}=\alpha^2\dfrac{\partial^2 e}{\partial\tau^2}\\ \boxed{\dfrac{\partial\eta}{\partial\tau}=\varphi_1(\eta)\varphi_2(\theta),}\qquad \varphi_2(\theta)=\boldsymbol{exp}\left(-\dfrac{1+\sigma}{\theta+\sigma}\cdot\dfrac{1}{\beta}\right)\end{cases}\qquad(7)$$

$$\omega=\frac{(3K\alpha_T)^2}{\lambda+2\mu}\frac{T_*-T_0}{c_\varepsilon\rho}\qquad \sigma=\frac{T_0}{T_*-T_0}\qquad \alpha^2=\frac{\rho}{\lambda+2\mu}\frac{\kappa_T}{t_*}\qquad \beta=\frac{RT_*}{E}$$

$$\theta_0=\frac{T_*-T_0}{Q/(c_\varepsilon\rho)}=1\ \Rightarrow\ T_*=T_0+Q/(c_\varepsilon\rho)\qquad t_*=k^{-1}\ \Rightarrow\ \alpha^2=\frac{\rho}{\lambda+2\mu}\boxed{\kappa_T k}$$

Характерная скорость распростра-нения реакции

Решение типа бегущей волны (т.е., волны с постоянным профилем, движущейся вправо) удовлетворяет системе уравнений



$$\begin{cases}-V\dfrac{d\theta}{dX}=\dfrac{d^2\theta}{dX^2}+\omega(\theta+\sigma)V\dfrac{de}{dX}+\varphi_1(\eta)\varphi_2(\theta);\\ -V\dfrac{d\eta}{dX}=\varphi_1(\eta)\varphi_2(\theta);\qquad \dfrac{d^2e}{dX^2}-\dfrac{d^2\theta}{dX^2}=\alpha^2\dfrac{d^2e}{dX^2}\end{cases}\qquad(8)$$

$$X\to-\infty:\quad \theta=\theta_1=1\qquad\qquad X\to+\infty:\quad \theta=\theta_2=0$$

Задача частично интегрируется (аналогично задаче термоупругости)

$$-V\left(1+\frac{\omega}{1-(\alpha V)^2}(\theta+\sigma)\right)\frac{d\theta}{dX}=\frac{d^2\theta}{dX^2}+\varphi_1(\eta)\varphi_2(\theta)\qquad(9)$$

$$-V\left(1+\frac{\omega\sigma}{1-(\alpha V)^2}\right)\theta-\frac{\omega V}{1-(\alpha V)^2}\frac{\theta^2}{2}=\frac{d\theta}{dX}-V\eta\qquad(10)$$

Число решений уравнения для температуры продуктов зависит от параметров

$$B\theta_b^2+(2B\sigma-1)\theta_b+1=0,\qquad B=\frac{\omega}{2\left((\alpha V)^2-1\right)}$$

Асимптотический анализ задачи дает два типа решений в виде бегущей волны

$\left(V < \alpha^{-1}\right)$

$\omega \to 0$

Классическая задача теории горения:

$$(11)\quad \begin{cases} -V\dfrac{d\eta}{dX} = \varphi_1(\eta)\varphi_2(\theta); \\ -V\dfrac{d\theta}{dX} = \dfrac{d^2\theta}{dX^2} + \varphi_1(y)\varphi_2(\theta) \\ X \to -\infty: \ \ \theta = \theta_1 = 1 \\ X \to +\infty: \ \ \theta = \theta_2 = 0 \end{cases}$$

$\omega \neq 0$

Для любого значения $\omega \geq 0$ решение единственно; волна постоянного профиля распространяется со скоростью, меньшей «скорости звука»

$\left(V > \alpha^{-1}\right)$

Решения второго типа также непрерывны и являются ударно-волновыми. Эти решения описывают ударные волны в теплопроводящей среде с экзотермической химической реакцией или твердофазную детонацию

$$-U\frac{d\theta}{dX} + \theta\frac{d\theta}{dX} = \nu\frac{d^2\theta}{dX^2} + \nu\varphi_1(\eta)\varphi_1(\theta) \qquad (12)$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} + \theta\frac{\partial\theta}{\partial\xi} = \nu\frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2} + \nu\varphi_1(\eta)\varphi_1(\theta) \qquad (13)$$

$$U = \omega^{-1}\left((\alpha V)^2 - 1 - \omega\sigma\right); \qquad \nu = \frac{(\alpha V)^2 - 1}{V\omega}$$

$$\nu \to 0: \quad -U\frac{d\theta}{dX} + \theta\frac{d\theta}{dX}; \qquad \left(\frac{\partial\theta}{\partial\tau} + \theta\frac{\partial\theta}{\partial\xi} = 0\right)$$

«Простейший» пример – разложение азидов тяжелых металлов

(Янг Д, Кинетика разложения взрывчатых веществ)

2 стадии: 1)в твердой фазе (газообразный продукт растворен в твердой фазе или адсорбирован на поверхности трещин, появление которых сопровождает реакцию); 2)догорание в газовой фазе

Обе стадии могут протекать в двух режимах: медленный режим превращения (горение в твердой фазе и в газе) и взрывчатый («детонация» в твердой фазе и в газе)

$$(14) \qquad \sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}\left[\lambda\varepsilon_{kk} - \boxed{3K\alpha_T(T - T_0)} - \boxed{3K(\alpha_B - \alpha_A)\eta}\right] \leftarrow \text{вместо (4)}$$

$$(15) \qquad \alpha_B = \frac{1}{3V}\left(\frac{\partial V}{\partial C_B}\right) \approx \frac{1}{3}\frac{\omega_B}{\omega_B + \omega_A}, \quad \alpha_B = \frac{1}{3V}\left(\frac{\partial V}{\partial C_A}\right) \approx \frac{1}{3}\frac{\omega_A}{\omega_B + \omega_A}$$

Если реакция идет с расширением объема, концентрационные напряжения входят в «закон» Дюамела-Неймана– со знаком «-», а если – с уменьшением объема – со знаком «+»

$$\begin{cases} \rho_0 c_\varepsilon \dfrac{\partial T}{\partial t} = \lambda_T \dfrac{\partial^2 T}{\partial x^2} - 3K\alpha_T T\dfrac{\partial\varepsilon_{kk}}{\partial t} + Qk\varphi_1(\eta)\varphi_2(T) \\ \dfrac{\partial\eta}{\partial t} = k\varphi_1(\eta)\varphi_2(T), \quad \varphi_2(T) = \exp\left(-\dfrac{E}{RT}\right) \\ \rho_0\dfrac{\partial^2\varepsilon}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu)\dfrac{\partial^2\varepsilon}{\partial x^2} - 3K\left(\alpha_T\dfrac{\partial^2 T}{\partial x^2} + (\alpha_B - \alpha_A)\dfrac{\partial^2\eta}{\partial x^2}\right) \end{cases} \qquad (16)$$

$$\frac{\partial^2 e}{\partial\xi^2} - \left(\frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2} + g\frac{\partial^2\eta}{\partial\xi^2}\right) = \alpha^2\frac{\partial^2 e}{\partial\tau^2}$$

$g = (\alpha_B - \alpha_A)/(\alpha_T(T_* - T_0))$ - новый параметр

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

$$e = \frac{1}{1 - (\alpha V)^2}\left[\theta + g(\eta - \eta_0)\right] \qquad (17)$$

В этом случае уравнение теплопроводности после частичного интегрирования системы принимает вид

$$-V\left(1 + \frac{\omega(\theta + \sigma)}{1 - (\alpha V)^2}\right)\frac{d\theta}{dX} = \frac{d^2\theta}{dX^2} + \varphi_1(\eta)\varphi_2(\theta)\left(1 - \frac{\omega(\theta + \sigma)}{1 - (\alpha V)^2}g\right) \qquad (18)$$

Используя обозначения ν, U , нетрудно показать, что при решения уравнения (18) сходятся к разрывным решениям ударно-волнового уравнения

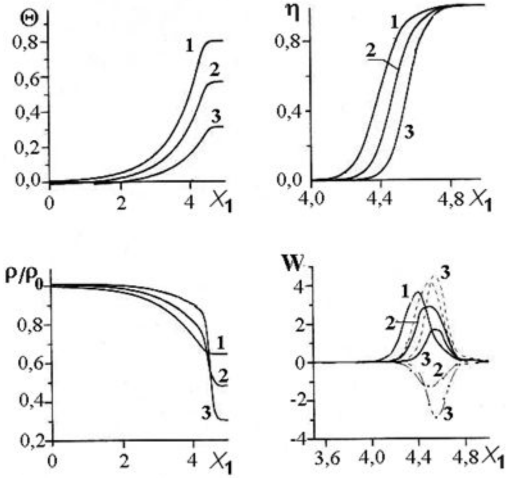
$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} + \theta\frac{\partial\theta}{\partial\xi} = 0;$$

$$(19) \qquad -U\frac{d\theta}{dX} + \theta\frac{d\theta}{dX} = \nu\frac{d^2\theta}{dX^2} + \nu\varphi_1(\eta)\varphi_1(\theta)\left(1 - \frac{\omega(\theta + \sigma)}{1 - (\alpha V)^2}g\right) \qquad \nu = 0$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} + \theta\frac{\partial\theta}{\partial\xi} = \nu\frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2} + \nu\varphi_1(\eta)\varphi_1(\theta)\left(1 - \frac{\omega(\theta + \sigma)}{1 - (\alpha V)^2}g\right)$$

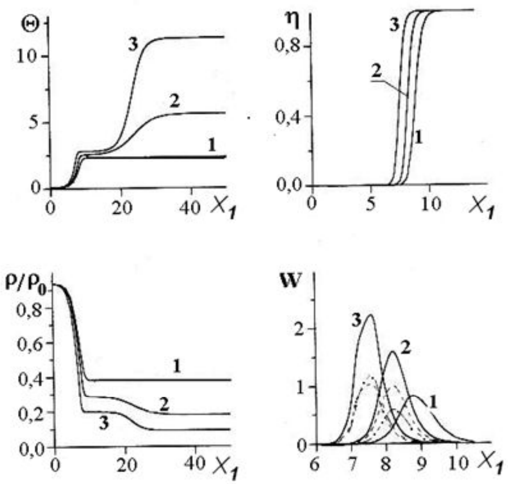
Связанная модель твердофазного превращения допускает существование автомодельных решений и в том случае, если химическая реакция – эндотермическая (в этом случае перед вторым слагаемым в уравнении (18) стоит знак «минус» и в определении масштабной температуры $|Q|$). Суммарный экзоэффект в зоне реакции 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.

$$\varepsilon_{kk} \approx \left(\frac{\gamma - \gamma_0}{\gamma_0}\right)_{\sigma_{kk} = 0} = \omega = \frac{\rho_0}{\rho} - 1, \quad \omega = 3\alpha_T(T - T_0) + 3(\alpha_B - \alpha_A)\eta \qquad (20)$$



$X_1 = -X$

$$W = \varphi_1(\eta)\varphi_2(\theta) - \varphi_1(\eta)\varphi_2(\theta)\cdot\frac{\omega(\theta+\sigma)}{1-(\alpha V)^2}\,g$$



Обобщение модели твердофазного горения на случай конечных деформаций

Фактически воспользуемся системой уравнение, представленной на 2-м слайде:

$$\rho\, c_\varepsilon \frac{dT}{dt} = \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - 3\rho\alpha_T T \frac{d}{dt}\left(\frac{K}{\rho}\varepsilon\right) + Qk\varphi_1(\eta)\varphi_2(T)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = k\varphi_1(\eta)\varphi_2(T)$$

$$\rho\frac{dv}{dt} = \frac{\partial\sigma_{11}}{\partial x}$$

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho\frac{dv}{dx} = 0$$

$$d\sigma_{11} = (\lambda + 2\mu)d\varepsilon - K d\omega$$

В одномерном приближении $\varepsilon_{kk} \approx \varepsilon_{11}$

Для большинства материалов справедливо приближение $\frac{K}{\rho} \approx const$

$$\omega = 3\alpha_T(T - T_0) + 3(\alpha_B - \alpha_A)\eta$$

Следовательно, в системе координат, связанной с фронтом реакции, движущимся вправо со скоростью v_n, имеем стационарную модель

$$-m\frac{d\rho}{dx} = -\rho^2\frac{dv}{dx}$$

$$-m\frac{dv}{dx} = \frac{d\sigma_{11}}{dx}$$

$$-m\, c_\varepsilon \frac{dT}{dx} = \lambda_T\frac{d^2T}{dx^2} + 3\alpha_T T\frac{K}{\rho} m\frac{d\varepsilon}{dx} - \frac{Q}{\rho} m\frac{d\eta}{dx}$$

$$-m\frac{d\eta}{dx} = \rho k\varphi_1(\eta)\varphi_2(T)$$

$$\frac{d\sigma_{11}}{dx} = (\lambda + 2\mu)\frac{d\varepsilon}{dx} - 3K\left(\alpha_T\frac{dT}{dx} + (\alpha_B - \alpha_A)\frac{d\eta}{dx}\right)$$

$m = \rho(v_n - v)$ - массовая скорость «горения».

Условие $\varepsilon_{kk} \approx \varepsilon_{11}$ позволяет частично проинтегрировать систему

Состояние в реагентах известно, в продуктах – все возмущения затухают

В результате для описания медленных режимов превращения (горения) приходим к обычной задаче теории горения, в которой теплоемкость зависит от температуры, но функция тепловыделения имеет более сложный вид, чем при использовании зависимости Аррениуса.

$$-V\left[1+\omega(\theta+\sigma)(1-\gamma(\theta+g\eta))\right]\frac{d\theta}{dX}=\frac{d^2\theta}{dX^2}+F(\theta,\eta) \qquad V \ll \alpha^{-1}$$

$$-V\frac{d\eta}{dX}=\varphi_1(\eta)\varphi_2(\theta);$$

$$F(\theta,\eta)=\left[1-\omega(\theta+\sigma)g\right]\varphi_1(\eta)\varphi_2(\theta)$$

$$X\to+\infty \quad \theta=0,\ \ \eta=0$$

$$X\to-\infty \quad \theta=\theta_b,\ \ \eta=?$$

В отличие от более простых моделей искомой величиной здесь является массовая скорость горения, а не линейная скорость фронта

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

Параметр γ представляет собой произведение термической деформации и отношения скоростей распространения объемной и продольной механических волн

Для $V>\alpha^{-1}$ уравнение теплопроводности удобнее представить в иной форме

$$-U\frac{d\theta}{dX}+\left(a_0+a_1\theta+a_2\theta^2\right)\frac{d\theta}{dX}=\nu\frac{d^2\theta}{dX^2}+\nu F(\theta,\eta)$$

$$a_0=\frac{g\sigma\gamma}{(\alpha V)^2-1}\eta,\quad a_1=1+\frac{\sigma+g\eta}{\left(\alpha V^2\right)-1}\gamma,\quad a_2=\frac{\gamma}{(\alpha V)^2-1}$$

$\nu\to0:$

$$-U\frac{d\theta}{dX}+C(\theta)\frac{d\theta}{dX}=0$$

$$C(\theta)=a_0+a_1\theta+a_2\theta^2$$

Неавтомодельная форма этого уравнения $\dfrac{\partial\theta}{\partial\tau}+C(\theta)\dfrac{\partial\theta}{\partial\xi}=0$ (1)

$F(\theta,\eta)=0:$ (2) $\dfrac{\partial\theta}{\partial\tau}+C(\theta)\dfrac{\partial\theta}{\partial\xi}=\nu\dfrac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2}$ нелинейное ударно-волновое уравнение

Непрерывные решения уравнения (2) при $\nu\to0$ сходятся к разрывным решениям уравнения (2).

Как и в случае более простых моделей, при $\nu\neq0,\quad F(\theta,\eta)\neq0$ можно получить решения, описывающие стационарную волну твердофазной детонации