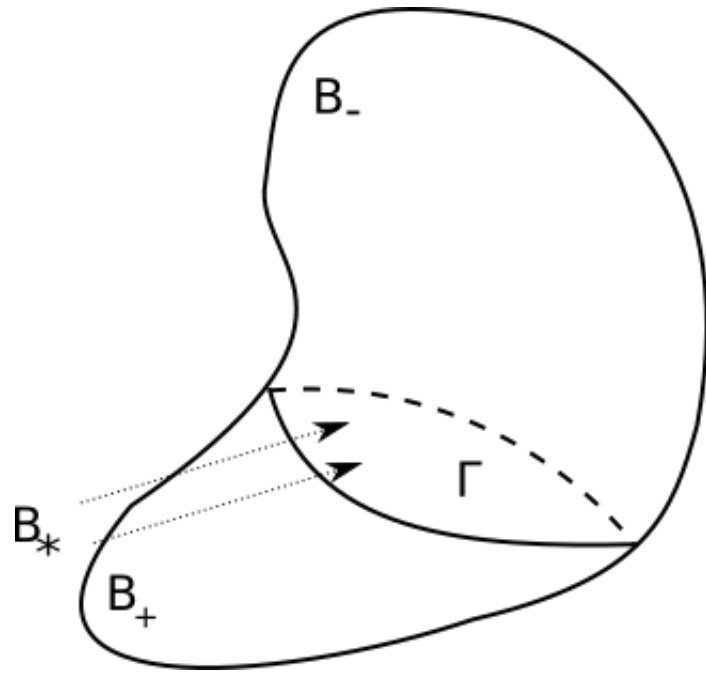


*Кинетика фронта
химической реакции и
влияние диффузии в
проблемах механохимии*

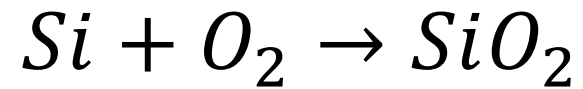
Григорьева Полина, СПбПУ, каф. «Теоретическая механика»

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Вильчевская Е.Н.

Постановка задачи



- Химическая реакция локализована на фронте Γ
- Весь газ, подошедший к фронту реакции сквозь V_+ полностью расходуется на реакцию
- Температура T является параметром модели



Нормальная компонента тензора химического сродства

$$A_{nn} = \frac{n_- M_-}{\rho_-} (\gamma(T) + \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}_- : \boldsymbol{\varepsilon}_- - \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}_+ : (\boldsymbol{\varepsilon}_+ - \boldsymbol{\varepsilon}_{ch}) + \boldsymbol{\sigma}_+ : (\boldsymbol{\varepsilon}_+ - \boldsymbol{\varepsilon}_-)) + n_* RT \ln \frac{c(\Gamma)}{c_*}$$

Здесь $\boldsymbol{\sigma}_- = \mathbf{C}_- : \boldsymbol{\varepsilon}_-$ and $\boldsymbol{\sigma}_+ = \mathbf{C}_+ : (\boldsymbol{\varepsilon}_+ - \boldsymbol{\varepsilon}_{ch})$ – тензора напряжений Коши

$\boldsymbol{\varepsilon}_\pm$ – тензора деформаций,

$c(\Gamma)$ – концентрация газа B_* на фронте реакции Γ , c_* – растворимость газовой компоненты в материале B_+

$\boldsymbol{\varepsilon}_{ch} = \varepsilon_{ch} \mathbf{I}$ – тензор химических превращений B_+

$\gamma(T)$ – отсчетный уровень химических энергий, параметр модели

$$V = \frac{n_- M_-}{\rho_-} k_* c \frac{A_{nn}}{RT}, \quad M_- \text{ и } \rho_- \text{ – молярная масса и плотность } B_-, \quad k_* \text{ – кинетическая константа реакции}$$

Реакция распространяется только если $A_{nn} > 0$. Из уравнения $A_{nn} = 0$ можно найти равновесную концентрацию c_{eq} .

$$A_{nn} \text{ вблизи химического равновесия может быть переписан как: } A_{nn} = n_* RT \left(\frac{c(\Gamma)}{c_{eq}} - 1 \right)$$

$$\text{Тогда формула для скорости распространения фронта: } V = \frac{n_- M_-}{\rho_-} k_* n_* (c(\Gamma) - c_{eq})$$

Задача диффузии

Концентрация газовой составляющей B_* на фронте реакции может быть найдена из закона Фика:

$$\nabla \cdot (D\nabla c) = 0$$

Граничные условия:

$$\begin{aligned} D\nabla \cdot c|_{\xi=0} + \alpha(c_* - c|_{\xi=0}) &= 0, \\ D\nabla \cdot c|_{\xi=x} + n_*^2 k_* (c(\xi = x) - c_{eq}) &= 0 \end{aligned}$$

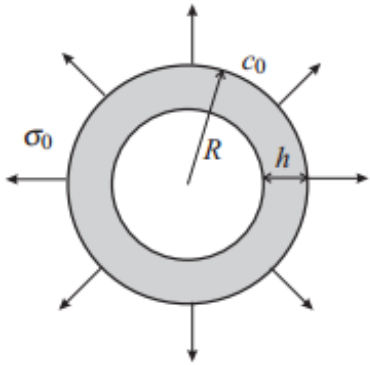
α – скорость растворимости газовой компоненты в B_+

Диффузия: а) $D = const$; б) $D = D_0 e^{-pV_d/kT}$, V_d - объем на одну ячейку B_+

$$p \text{ определяется как } p = -\frac{1}{3}(\sigma_{11}^+ + \sigma_{22}^+ + \sigma_{33}^+)$$

Случай тела с цилиндрической симметрией

Lame problem $\longrightarrow u^{+/-} = A^{+/-}r + \frac{B^{+/-}}{r}$



Чтобы задача была плоскодеформированной:

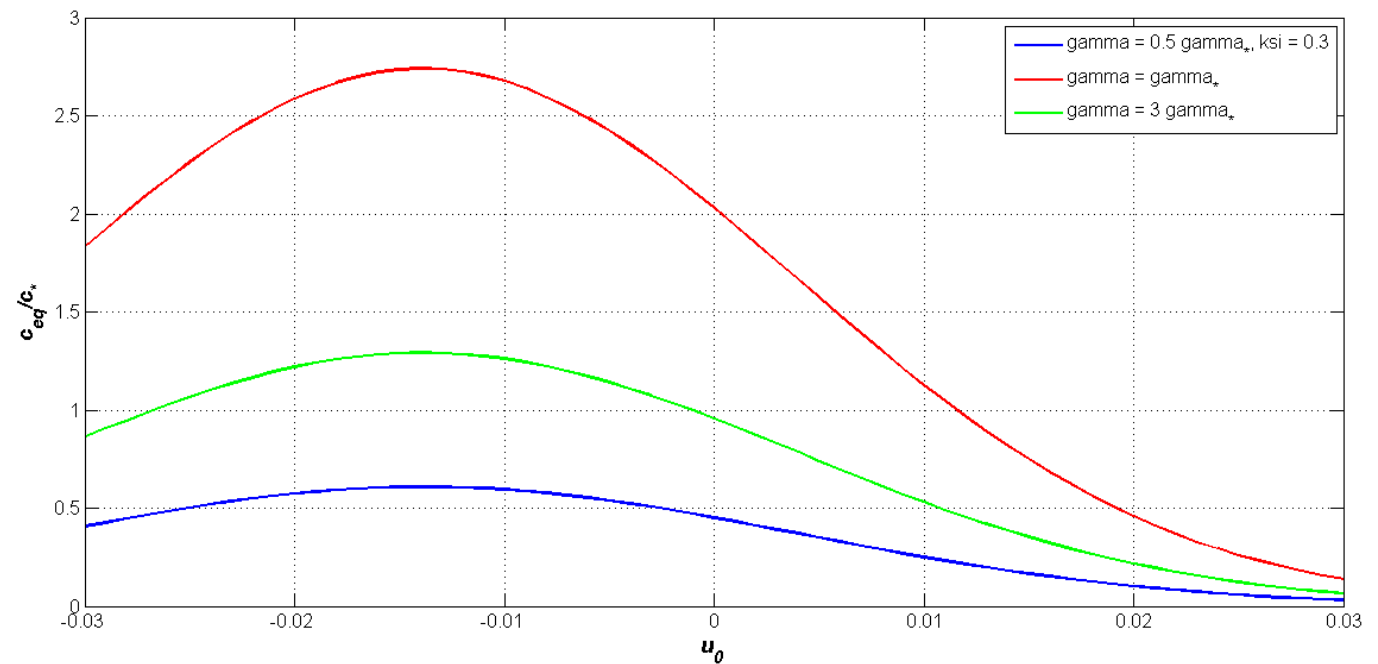
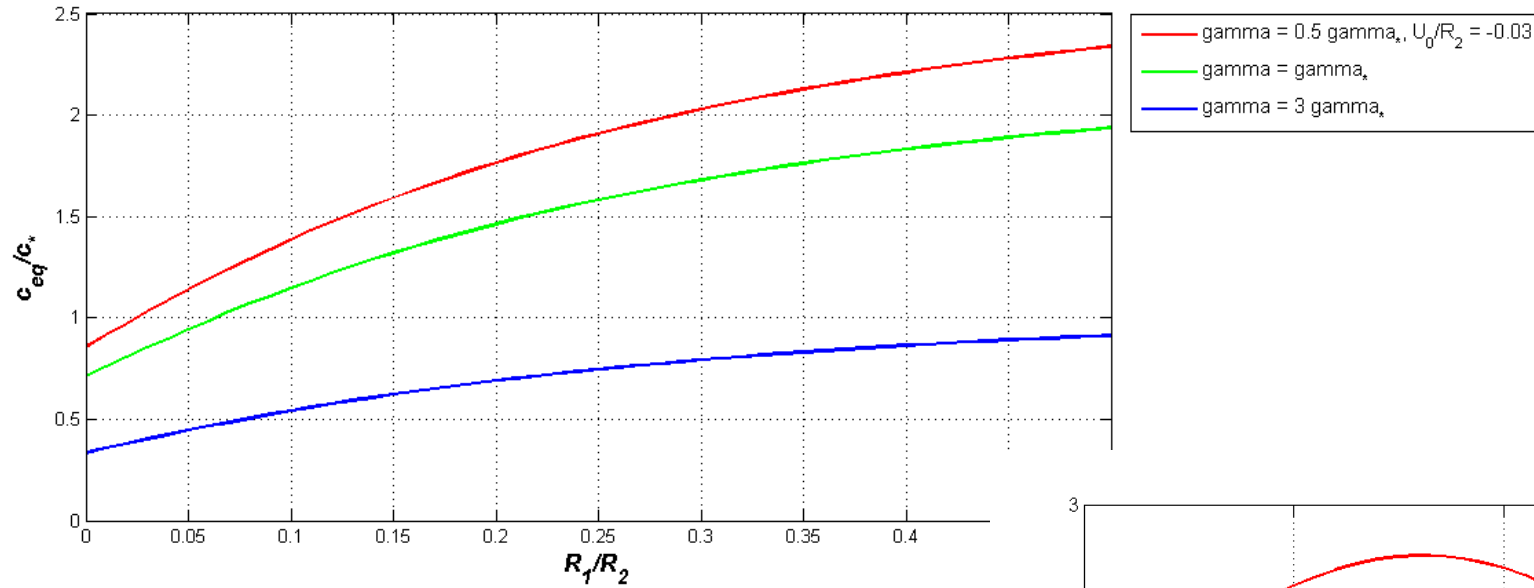
$$\boldsymbol{\varepsilon}_{ch} = \varepsilon_{ch} \mathbf{I}, \mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Задача диффузии:

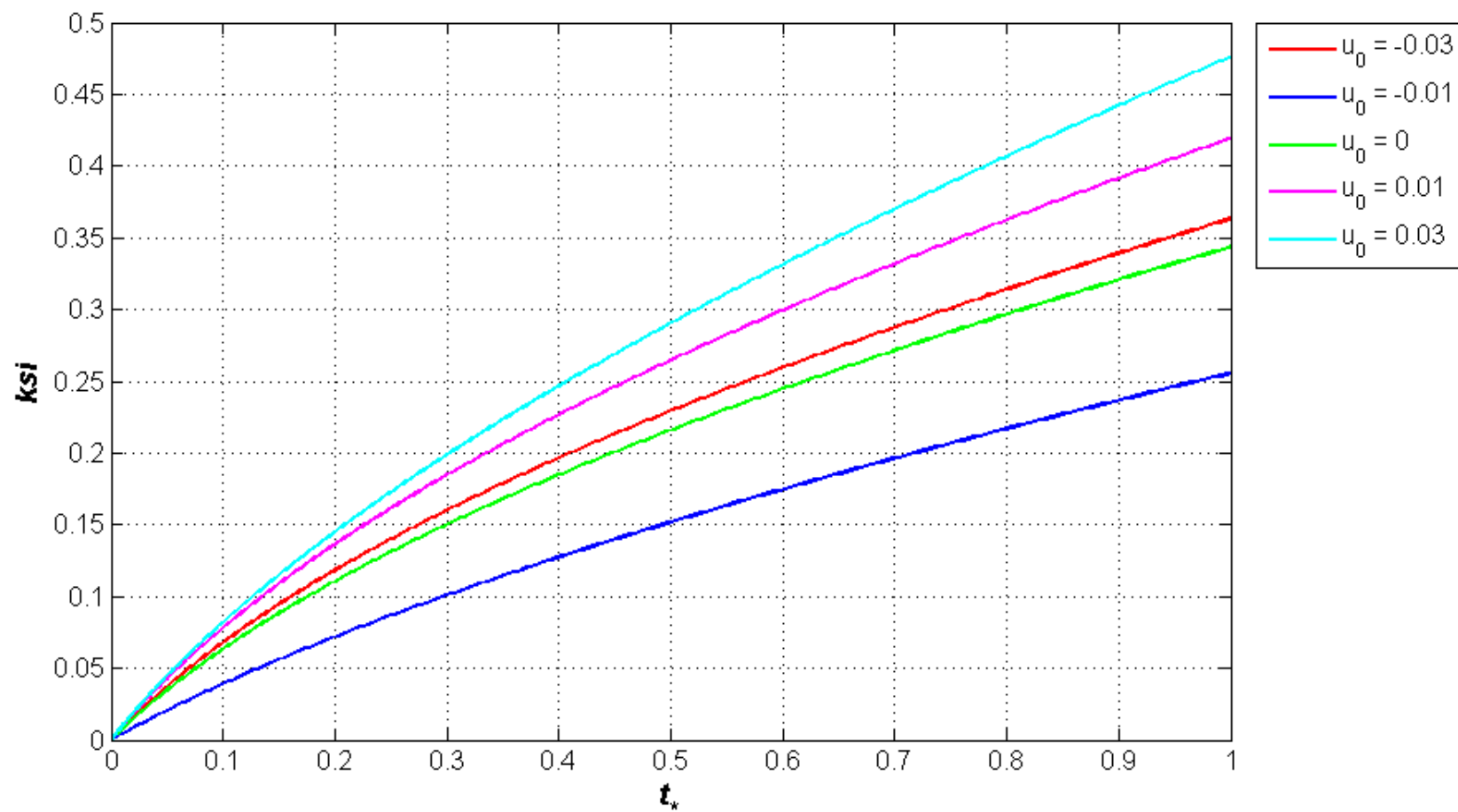
$$D \frac{d^2 c}{dr^2} + \left(\frac{dD}{dr} + \frac{1}{r} D \right) \frac{dc}{dr} = 0$$

Заданные внешние перемещения

If $D=const$, $V \sim (1 - \frac{c_{eq}}{c_*})$

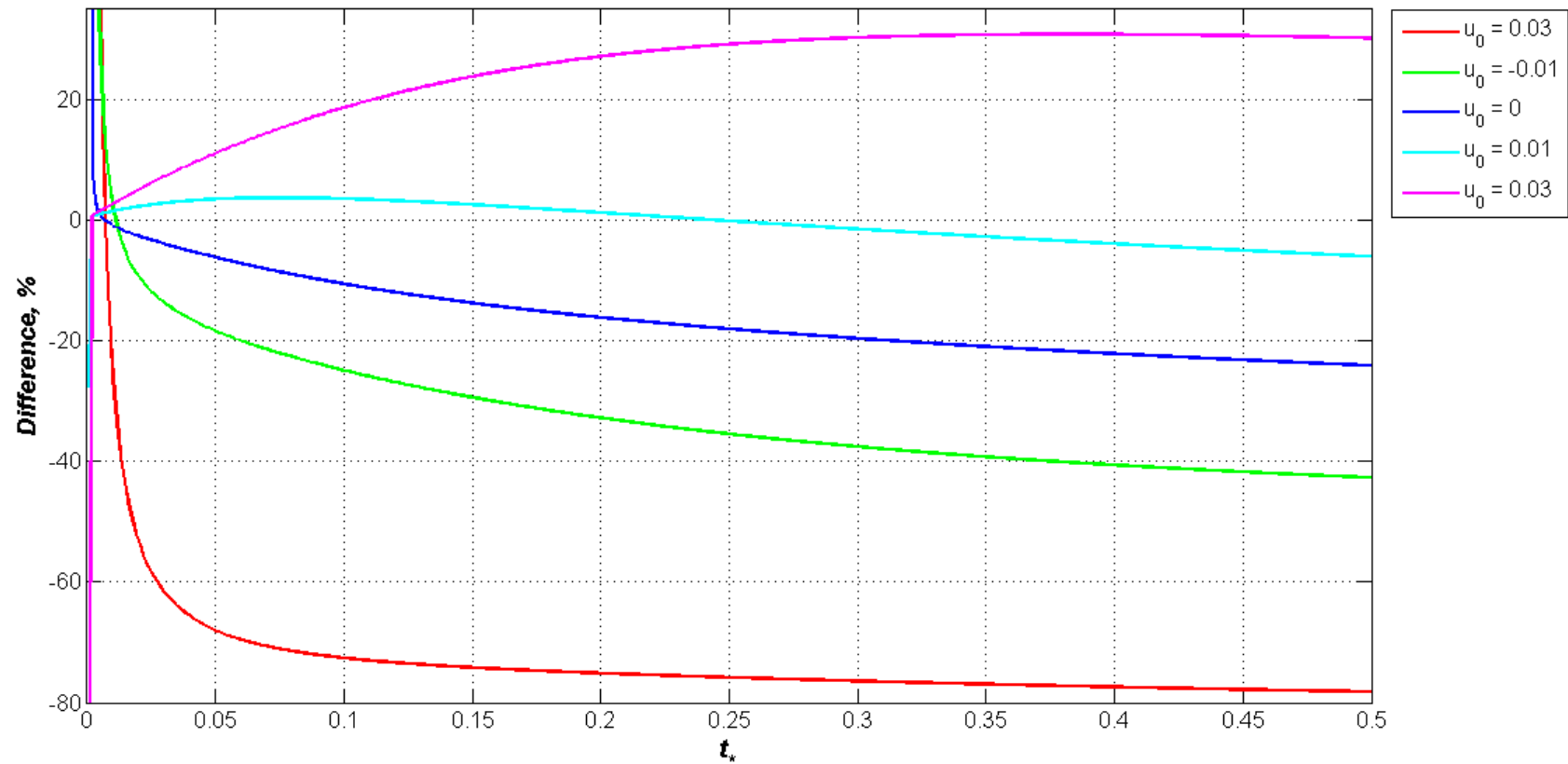


Кинетика фронта реакции

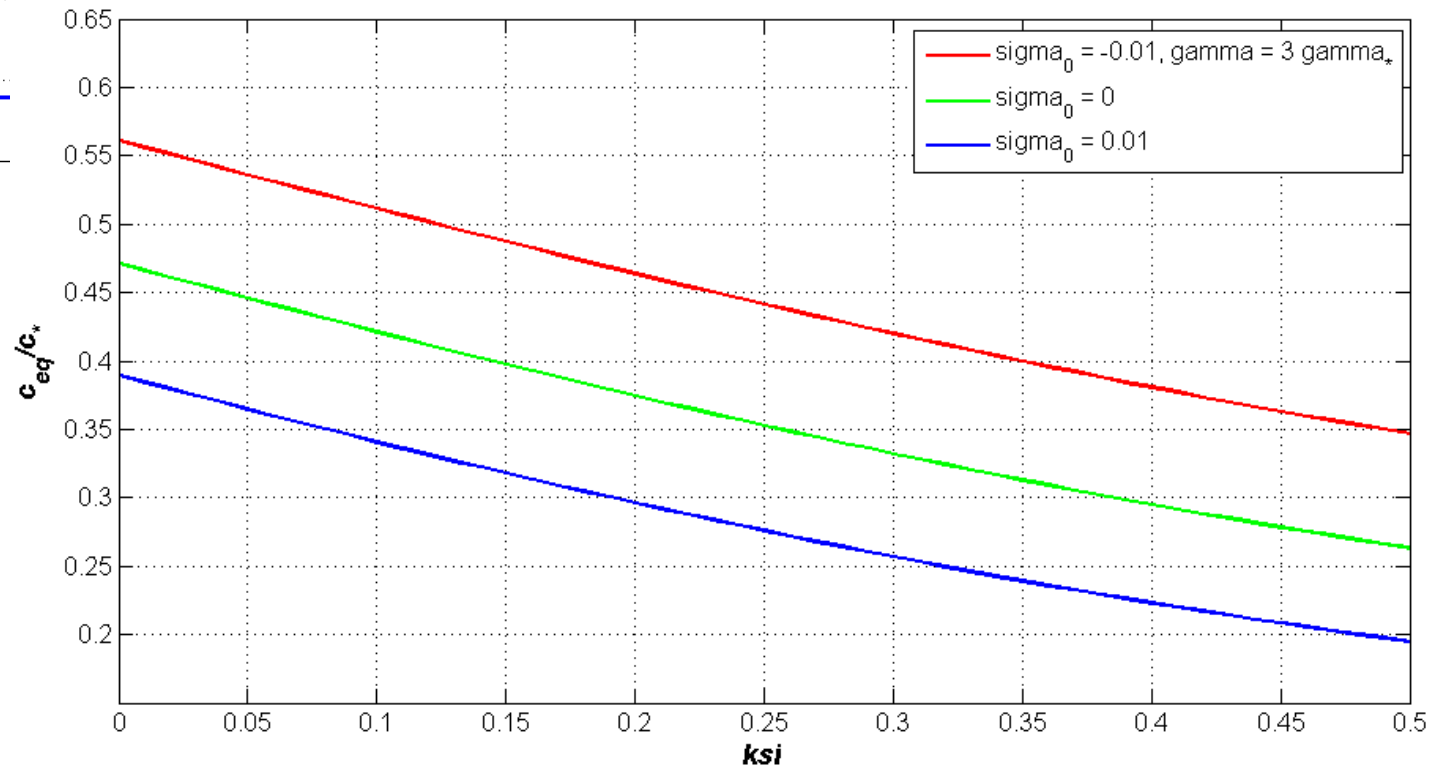
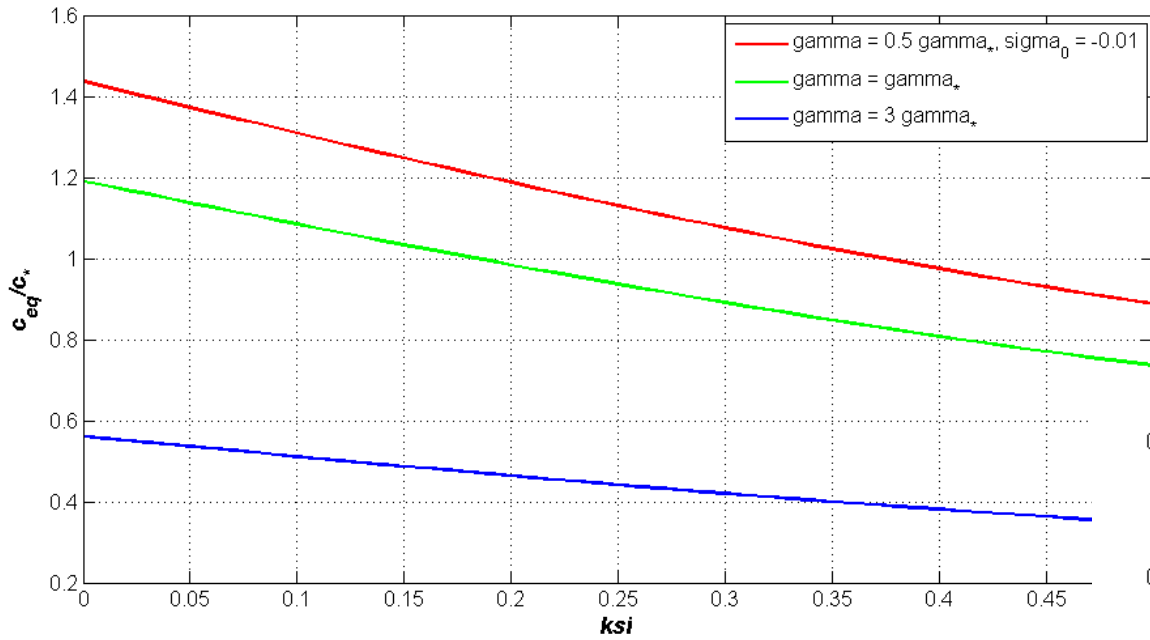


Различные коэффициенты диффузии

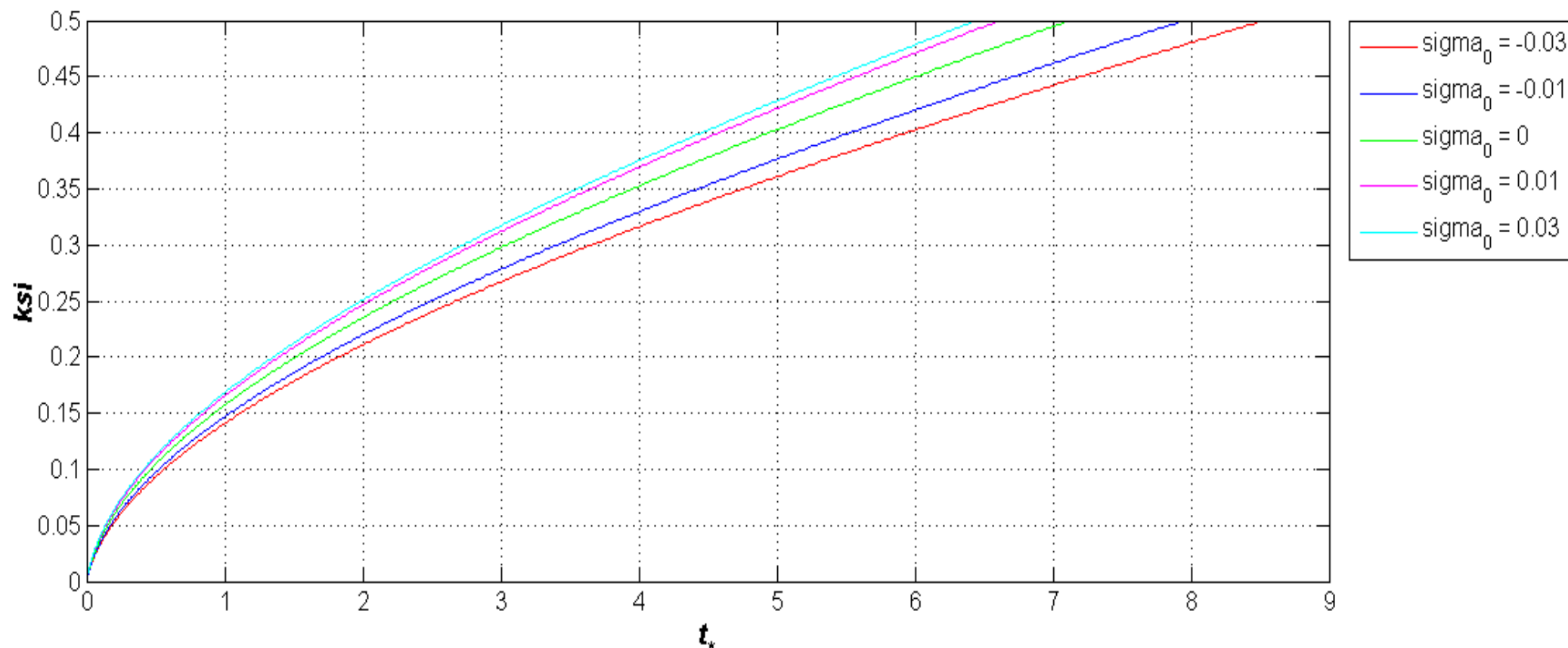
$$\xi = h/H. \text{ Difference} = \frac{\xi(D) - \xi(D_0)}{\xi(D_0)}$$



Заданные усилия

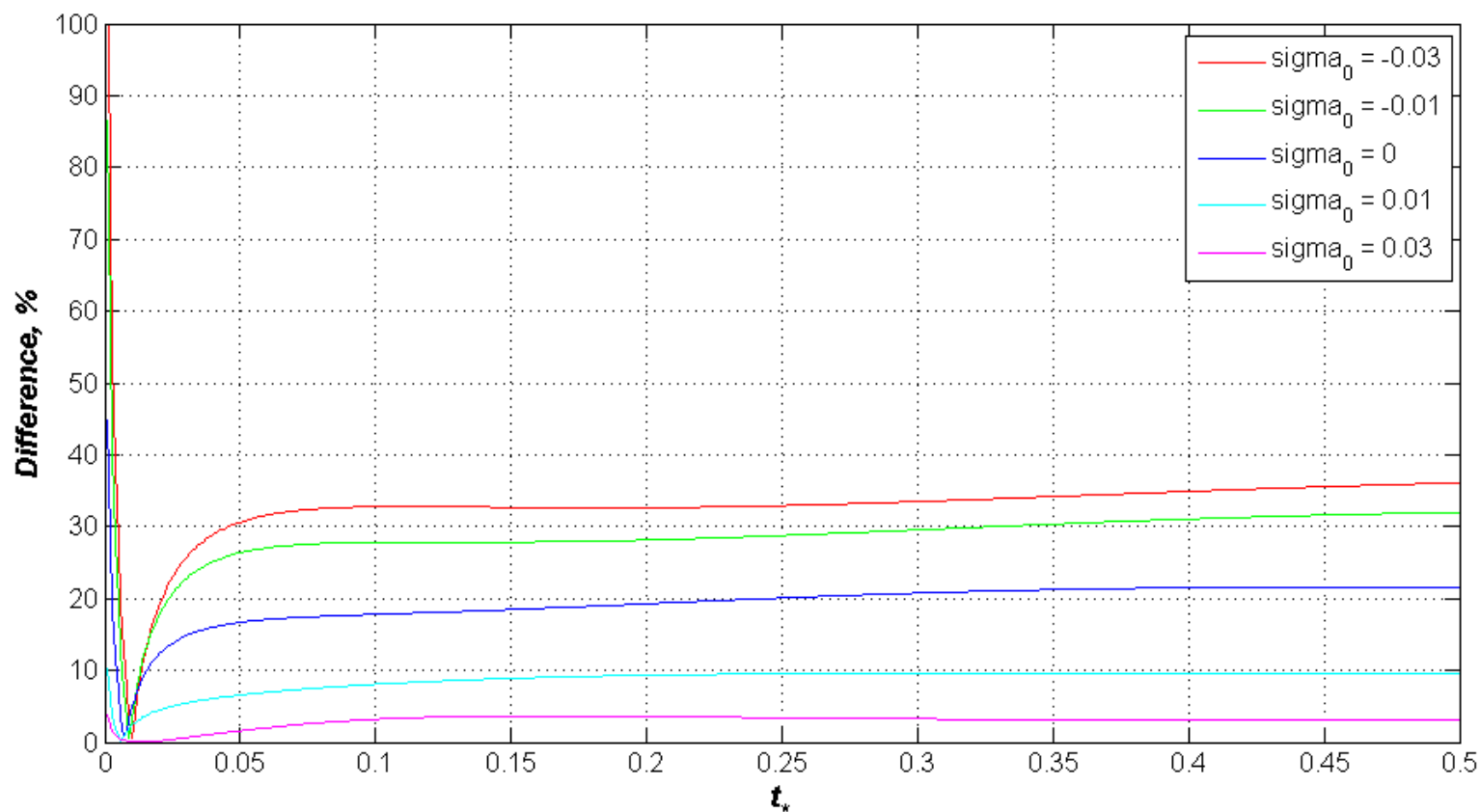


Кинетика фронта химической реакции



Различные коэффициенты диффузии

$$\xi = h/H. \text{ Difference} = \frac{\xi(D) - \xi(D_0)}{\xi(D_0)}$$



Результаты

- Аналитически была решена задача распространения химического фронта в трехмерном линейно-упругом теле. Исследована кинетика фронта в зависимости от параметров модели и приложенных внешних нагрузок.
- Рассмотрены две модели диффузии, с постоянным и зависящим от внешних нагрузок коэффициентом диффузии. Были получены комбинации внешних нагрузок, при которых необходимо учитывать зависимость диффузии от механических нагрузок.