

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

Институт прикладной математики и механики
Кафедра «Теоретическая механика»

Работа допущена к защите
Зав. кафедрой, д.ф.-м.н., проф.
_____ А. М. Кривцов
« » _____ 2017 г.

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени

МАГИСТРА

Тема: Решение связанных краевых задач механохимии

Направление: 01.04.03 - Механика и математическое моделирование

Выполнила: студентка гр. 63604/1 _____ П. М. Григорьева

Руководитель: к.ф.-м.н., доцент _____ Е. Н. Вильчевская

Санкт-Петербург
2017

Содержание

1	Введение и описание проблемы	3
2	Кинетика реакции и химическое сродство	4
3	Задача диффузии	6
4	Аналитическое решение некоторых краевых задач	8
4.1	Прямоугольный блок	8
4.1.1	Заданные перемещения	8
4.1.2	Заданные напряжения	10
4.2	Тело со сферической симметрией	12
5	Численные вычисления для Si, O_2 и SiO_2	16
5.1	Кинетика реакции в прямоугольном блоке	17
5.2	Кинетика реакции в сферическом теле	20
6	Выводы и заключение	28

1 Введение и описание проблемы

Проблема окисления кремния сегодня является одной из важнейших проблем в химии в связи с широким использованием и значимостью технологии кремневых интегральных схем. Так как объем молекулы диоксида кремния примерно в 2.3 раза больше атома кремния, окисление кремния сопровождается увеличением объема, порождающим внутренние деформации и напряжения. Кроме того, зачастую химическая реакция проходит также и под приложенными внешними механическими нагрузками. Это значит, что задача скорости роста превращенного слоя и распространения фронта химической реакции не может не учитывать механические напряжения.

В классической химии скорость реакции определяется химическим средством реакции, которое является комбинацией химических потенциалов участвующих в химической реакции компонент:

$$A = - \sum n_k M_k \mu_k, \quad (1)$$

где μ_k - относительный (на единицу массы) химический потенциал k -той компоненты, M_k - молярная масса, стехиометрический коэффициент n_k входит в сумму со знаком $Y+Y$, если k -тая компонента производится в результате реакции, и со знаком $Y-Y$, если расходуется. Химическое средство широко используется в термодинамической теории химических реакций. В частности, кинетическое уравнение было сформулировано в следующем виде (см. [1]):

$$\omega = k_* c \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{A}{RT} \right) \right\}. \quad (2)$$

Здесь ω - скорость химической реакции, k_* - кинетическая константа (параметр реакции), $R = 8.31 \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ - универсальная газовая постоянная, T - температура, c - молярная концентрация газовой компоненты реакции.

В случае химических реакций в газах и жидкостях, где напряжения определяются скалярной величиной - давлением, химический потенциал также является скалярной величиной. В случае твердых реагирующих компонент химический потенциал становится тензором. В результате изучения фазового равновесия, было показано (см [2]), что тензор химического потенциала для твердой компоненты определяется тензором энергии-импульса Эшелби. В работе [3] выражение для тензора химического средства было получено как результат анализа уравнений баланса массы, импульса и энергии, а также неравенства энтропии, которое было записано для химической реакции между газовой и твердыми компонентами произвольной реологии. А именно, в диссипативном неравенстве для химической реакции было показано, что скорость реакции на ориентированной площадке с нормалью \mathbf{n} сопряжена с нормальной компонентой $\mathbf{A}_{nn} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{n}$ тензора \mathbf{A} , который и приняли за тензор химического средства.

Итак, влияние механических нагрузок на рост превращенного слоя и, соответственно, на распространения фронта химической реакции, может быть учтено несколькими способами: через вышеописанную зависимость химического средства от напряжений (см. [4]), или через зависимость кинетической константы (параметра реакции) от напряжений, см. [5], [7], [8]. Помимо влияния на термодинамику,

механические нагрузки также влияют и на диффузию газовой компоненты, и, соответственно, на ее концентрацию, которая входит в выражение для скорости химической реакции (2). Существуют различные способы представления зависимости диффузии от механических напряжений. В некоторых работах (см. [5] - [10]) механические нагрузки учитываются через зависимость коэффициента диффузии от напряжений, эта зависимость является эмпирической. В некоторых работах механические нагрузки вводятся дополнительным членом, зависящим от напряжений, в закон Фика ([12] - [16]). Однако чаще всего при рассмотрении химических реакций под механическими нагрузками зависимость диффузии от напряжений не учитывается, и берется постоянное значение коэффициента диффузии (см. [20]).

В этой работе предпринимается попытка предложить разумную и обоснованную зависимость коэффициента диффузии от механических напряжений, а именно - от деформаций скелета твердого тела, что ведет к модели тензодиффузии. Для различных краевых задач проводится вычисление кинетики продвижения фронта химической реакции в зависимости от приложенных внешних нагрузок с использованием модели тензорного химического сродства. Сравниваются результаты, полученные для предложенного коэффициента диффузии, для принятого эмпирического и для постоянного коэффициента, чтобы выяснить, как диффузия под напряжением влияет на распространение фронта химической реакции, исследовать, какой из коэффициентов диффузии оказывает более сильное влияние на процесс распространения фронта химической реакции, и получить значения внешних нагрузок, при которых зависимостью коэффициента диффузии от напряжений можно пренебречь и считать его постоянным.

2 Кинетика реакции и химическое сродство

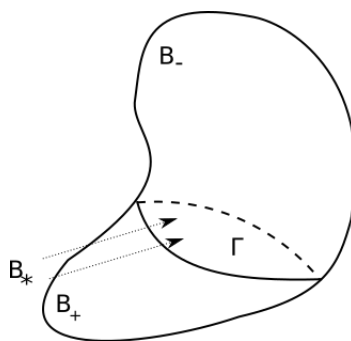


Рис. 1: Модель твердого тела с фронтом химической реакции

В работе рассматривается химическая реакция между твердой и газовой компонентой, а именно:



где B_- и B_+ относятся к деформируемым твердым компонентам, and B_* - к газовой компоненте; n_- , n_+ и n_* - стехиометрические коэффициенты. Считаем, что вся реакция локализована на фронте химической реакции, Γ , который разделяет

пространство, занятое B_- и B_+ . Реакция протекает и продолжается за счет диффузии газовой компоненты B_* сквозь формирующуюся компоненту B_+ (см. Рис. 1), полностью расходующуюся в результате реакции. Как пример такого типа химической реакции, можно привести реакцию окисления кремния $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$. Мы считаем, что область пространства, занятая компонентой B_+ , является проницаемой для газовой компоненты, которая может свободно диффундировать сквозь нее, не вызывая никаких деформаций. Для простоты, мы не принимаем во внимание эффекты внутреннего трения, влияния химической реакции на температуру, не решаем задачу теплопроводности и считаем температуру T задаваемым параметром модели.

Несмотря на то, что кремний, параметры которого будут использоваться далее в численных примерах, имеет природу вязко-упругого материала, мы будем рассматривать только упругие деформации и напряжения. Это сделано для того, чтобы оценить влияние диффузии под механическими напряжениями на скорость распространения химического фронта реакции, не перегружая модель излишними параметрами. Кроме того, рассматриваемая модель может считаться моделью некоего абстрактного материала.

Было показано (см [18]), что нормальная компонента тензора химического сродства в случае линейно-упругих твердых компонент и идеального газа может быть рассчитана следующим образом:

$$A_{nn} = \frac{n_- M_-}{\rho_-} \left[\gamma(T) + \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}_- : \boldsymbol{\varepsilon}_- - \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}_+ : (\boldsymbol{\varepsilon}_+ - \boldsymbol{\varepsilon}_{ch}) + \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}_+ : (\boldsymbol{\varepsilon}_+ - \boldsymbol{\varepsilon}_-) \right] + \quad (4)$$

$$n_* RT \ln \frac{c(\Gamma)}{c_*}.$$

где M_- - молярная масса, и ρ_- - плотность твердой компоненты of B_- ; $\boldsymbol{\sigma}_- = \mathbf{C}_- : \boldsymbol{\varepsilon}_-$ и $\boldsymbol{\sigma}_+ = \mathbf{C}_+ : (\boldsymbol{\varepsilon}_+ - \boldsymbol{\varepsilon}_{ch})$ - тензора напряжений Коши, \mathbf{C}_\pm - тензоры упругих модулей твердых компонент, $\boldsymbol{\varepsilon}_\pm$ - тензора деформации, $c(\Gamma)$ - концентрация газовой компоненты на фронте химической реакции. c_* - любая отсчетная концентрация, в этой работе является растворимостью газовой компоненты в сформированном материале B_+ . $\boldsymbol{\varepsilon}_{ch}$ - тензор деформации химических превращений, который мы принимаем за изотропный, то есть, $\boldsymbol{\varepsilon}_{ch} = \varepsilon_{ch} \mathbf{I}$, где \mathbf{I} - единичный тензор. Параметр $\gamma(T)$ соответствует отсчетному уровню химических энергий. Если температура T является задаваемым параметром, то и $\gamma(T)$ также является параметром модели (см. [19], [1]).

Если мы заменим скалярное химическое сродство нормальной компонентой тензора химического сродства в (2), скорость реакции будет задана следующей формулой:

$$\omega = k_* c \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{A_{nn}}{RT} \right) \right\}. \quad (5)$$

Отсюда, из баланса массы на фронте химической реакции $\rho_- V = n_- M_- \omega$, где V - скорость распространения фронта химической реакции, получаем:

$$V = \frac{n_- M_-}{\rho_-} \omega \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{A_{nn}}{RT} \right) \right\}. \quad (6)$$

Таким образом, реакция продолжается, только если $A_{nn} > 0$. В случае, когда $A_{nn} = 0$, фронт химической реакции неподвижен, что отвечает химическому равновесию, когда скорости прямой и обратной химической реакции совпадают. Отсюда, из уравнения $A_{nn} = 0$ мы можем найти равновесную концентрацию компоненты B_* , c_{eq} , на фронте реакции:

$$\frac{n_- M_-}{\rho_-} \left(\gamma(T) + \frac{1}{2} \sigma_- : \epsilon_- - \frac{1}{2} \sigma_+ : (\epsilon_+ - \epsilon_{ch}) + \sigma_+ : (\epsilon_+ - \epsilon_-) \right) + n_* RT \ln \frac{c_{eq}}{c_*} = 0. \quad (7)$$

Вводя равновесную концентрацию c_{eq} мы можем переписать формулу для скорости фронта химической реакции вблизи равновесия:

$$V = \frac{n_- M_-}{\rho_-} k_* n_* (c(\Gamma) - c_{eq}). \quad (8)$$

Таким образом, задача о вычислении кинетики фронта химической реакции сводится к следующему: из уравнения (7) находится c_{eq} , как решение задачи диффузии находится $c(\Gamma)$, и найденные значения подставляются в формулу для нахождения скорости фронта химической реакции (8). Окончательно, интегрируя выражение для скорости фронта химической реакции по времени, находим зависимость положения фронта химической реакции от времени.

3 Задача диффузии

Считаем, что процесс диффузии - установившийся, так как известно, что диффузия протекает во много раз быстрее, чем химическая реакция. Запишем систему, состоящую из уравнений баланса импульса для газовой и твердой составляющих, а также из баланса массы для газовой составляющей.

$$\begin{cases} (\lambda + \mu) \nabla \nabla u_s + \mu \Delta u_s + \rho_g a (V_s - V_g) = 0 \\ \nabla p_g - \rho_g a (V_s - V_g) = 0 \\ \nabla (\rho_g V_g) = 0 \end{cases} \quad (9)$$

Здесь u_s и u_g - перемещения, $V_s = \dot{u}_s$ и $V_g = \dot{u}_g$ - скорости твердого тела и газа соответственно. a - некий параметр, показывающий, насколько легко молекулам газа проникать в твердое тело. Так как задача квазистатическая, считаем, что $\dot{V}_s, g = 0$, $\dot{\rho}_g = 0$, кроме того, поскольку в задаче рассматривается линейная упругость, считаем, что смешанные производные выше второго порядка. Считаем, что нет никаких внешних подводов массы, а газ можно считать идеальным, то есть $p_g = \frac{RT}{M_g} \rho_g$. Кроме того, поскольку далее будут рассматриваться краевые задачи, в которых диффузия обладает симметрией, будем считать, что диффузия идет только в одном направлении, то есть $\rho_g = \rho_g(x_1)$, $V_g = V_g(x_1)$ и $V_s = V_s(x_1)$, а оси x_1, x_2 и x_3 являются главными осями тензора деформаций и, соответственно, тензора напряжений. Тогда система запишется следующим образом:

$$\begin{cases} (\lambda + 2\mu) \frac{d^2 u_s}{dx_1^2} + \rho_g a (V_s - V_g) = 0 \\ \frac{RT}{M_g} \frac{d\rho_g}{dx_1} - \rho_g a (V_s - V_g) = 0 \\ \frac{d(\rho_g V_g)}{dx_1} = 0 \end{cases} \quad (10)$$

решением этой системы будет $u_s = c_1 e^{-c_2 x_1} + c_3 x_1 + \frac{RT}{M_g a} c_2 t + c_4$, где c_1, c_2, c_3, c_4 - константы интегрирования. Тогда $\frac{RT}{M_g} \frac{d\rho_g}{dx_1} = (\lambda + 2\mu) c_1 c_2^2 e^{-c_2 x_1}$. Поток диффузии будет равен $j = \rho_g (V_s - V_g) = \frac{\lambda + 2\mu}{a} c_1 c_2^2 e^{-c_2 x_1}$. Сопоставляя эти два выражения и учитывая, что концентрация газа $c = \frac{\rho_g}{M_g}$, получаем, что поток диффузии пропорционален градиенту концентрации газа, $j = \frac{RT}{a} \frac{dc}{dx_1}$. Таким образом, деформации в твердом теле могут влиять на диффузию только через параметр a , показывающий проницаемость твердого тела для молекул газа.

Поскольку в случае реакции окисления кремния диффузия кислорода проходит через оксид кремния, имеющего пористую структуру, можно предположить, что коэффициент a зависит от деформаций, меняющих расстояние между зернами. Введем в рассмотрение коэффициент диффузии, равный $a = \frac{RT}{a}$ который меняется в зависимости от деформаций внутри тела:

$$D = D_0 (1 + \beta(tr\epsilon^+ - \epsilon_{ii}^+)), \quad (11)$$

где i - ось, вдоль которой направлен диффузионный поток. Таким образом, мы приходим к модели тензодиффузии, в которой коэффициент диффузии зависит от направления распространения диффундирующего потока газа. Эта модель принципиально отличается от общеиспользуемой эмпирической модели диффузии (например, [5], [6], [7]):

$$D = D_0 e^{-pV_d/kT}. \quad (12)$$

где $p = -\frac{1}{3} (\sigma_{11}^+ + \sigma_{22}^+ + \sigma_{33}^+)$ является давлением в области, занятой B_+ , V_d - объем, приходящийся на одну ячейку материала, и k - константа Больцмана. В эмпирическом коэффициенте диффузии не учитывается, что механические нагрузки, деформирующие каркас твердого тела по направлению диффузионного потока, на этот диффузионный поток не влияют.

Таким образом, поскольку поток зависит от напряжений только через коэффициент диффузии, приходим к закону Фика для стационарной диффузии:

$$\nabla \cdot (D \nabla c) = 0. \quad (13)$$

Граничными условиями для задачи диффузии будут:

$$D \frac{\partial c}{\partial n} \Big|_{\Omega} + \alpha(c_* - c|_{\Omega}) = 0, \quad D \frac{\partial c}{\partial n} \Big|_{\Gamma} + n_*^2 k_* (c(\Gamma) - c_{eq}) = 0. \quad (14)$$

Первое условие следует из равенства потоков на поверхности границе тела Ω . Здесь α - константа скорости растворения молекул газа в сформировавшемся материале B_+ , n - внешняя нормаль для B_+ . Значение концентрации на внешней поверхности тела Ω также может рассматриваться в качестве граничного условия, но в случае, когда $D \ll \alpha$, равенство потоков сводится к этому условию, поэтому будем рассматривать более общий случай. Второе условие следует из баланса массы на фронте химической реакции Γ - мы считаем, что весь диффузионный поток, подошедший к химическому фронту, расходуется в результате реакции.

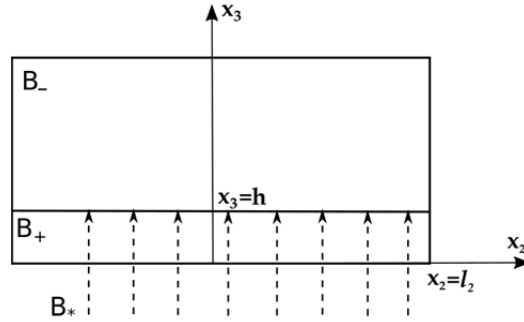


Рис. 2: Плоский фронт химической реакции.

4 Аналитическое решение некоторых краевых задач

4.1 Прямоугольный блок

Рассматриваем прямоугольный блок, заданный следующими параметрами $x_1 \in [-l_1, l_1]$, $x_2 \in [-l_2, l_2]$, $x_3 \in [0, H]$ (см. Рис. 2), в котором химическая реакция распространяется по направлению оси x_3 , а фронт этой реакции является плоскостью $x_3 = h$. Из соображений симметрии мы считаем, что концентрация не зависит от координат x_1 и x_2 , таким образом, являясь функцией только координаты x_3 , и соответственно, $c = c(x_3)$, $c(\Gamma) = c(h)$. Мы ищем решение, которое должно удовлетворять нескольким граничным условиям: считаем, что низ и верх блока ($x_3 = h$ и $x_3 = H$ соответственно) свободны от внешних усилий, вектор усилий и перемещения непрерывны на фронте химической реакции, и на поверхностях блока, перпендикулярных фронту реакции ($x_1 = l_1, x_1 = -l_1, x_2 = l_2, x_2 = -l_2$) заданы механические нагрузки.

Будут изучены два типа механических нагрузок: первый, заданы перемещения на поверхности $\mathbf{u}_1 = u_1 \mathbf{e}_1, \mathbf{u}_2 = u_2 \mathbf{e}_2$, и второй, напряжения, интегрально равные заданным силам $\mathbf{F}_1 = F_1 \mathbf{e}_1, \mathbf{F}_2 = F_2 \mathbf{e}_2$, заданы на тех же поверхностях.

4.1.1 Заданные перемещения

Если заданы постоянные компоненты перемещений u_1, u_2 , то деформации распределены равномерно:

$$\varepsilon_{11,22}^- = \varepsilon_{11,22}^+ = \varepsilon_{11,22} = \frac{u_{1,2}}{l_{1,2}} \quad (15)$$

Таким образом, сдвиговые деформации равны нулю: $\varepsilon_{ij}^\pm = 0$, если $i \neq j$. Так как $\sigma_{33}^- = 0, \sigma_{33}^+ = 0$, то $\varepsilon_{33}^-, \varepsilon_{33}^+$ могут быть вычислены из закона Гука, и соответственно

компоненты тензора напряжений будут выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned}\sigma_{11,22}^- &= \frac{E_-}{1-\nu_-^2}\varepsilon_{11,22} + \frac{\nu_- E_-}{1-\nu_-^2}\varepsilon_{22,11} \\ \sigma_{11,22}^+ &= \frac{E_+}{1-\nu_+^2}\varepsilon_{11,22} + \frac{\nu_+ E_+}{1-\nu_+^2}\varepsilon_{22,11} - \frac{E_+}{1-\nu_+}\varepsilon_{\text{ch}}\end{aligned}\quad (16)$$

Здесь E - модуль Юнга и ν - коэффициент Пуассона. Тогда плотность механической энергии будет равна:

$$\begin{aligned}(\sigma_- : \varepsilon_- - \sigma_+ : \varepsilon_+ + \sigma_+ : \varepsilon_{\text{ch}}) = \\ \left(\frac{E_-}{1-\nu_-^2} - \frac{E_+}{1-\nu_+^2}\right)(\varepsilon_{11}^2 + \varepsilon_{22}^2) + \\ 2\left(\frac{\nu_- E_-}{1-\nu_-^2} - \frac{\nu_+ E_+}{1-\nu_+^2}\right)\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} + \frac{2E_+}{(1-\nu_+)}\varepsilon_{\text{ch}}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) - \frac{2E_+}{(1-\nu_+)}\varepsilon_{\text{ch}}^2\end{aligned}\quad (17)$$

Эта сумма входит в выражение для нормальной компоненты тензора химического сродства A_{nn} (4). Отметим, что в случае заданных перемещений A_{nn} не зависит от позиции фронта химической реакции. Реакция распространяется только если $A_{nn} > 0$, таким образом, реакция идет, только если деформации удовлетворяют следующему неравенству:

$$\begin{aligned}\gamma(T) + \frac{1}{2}\left(\frac{E_-}{1-\nu_-^2} - \frac{E_+}{1-\nu_+^2}\right)(\varepsilon_{11}^2 + \varepsilon_{22}^2) + \\ \left(\frac{\nu_- E_-}{1-\nu_-^2} - \frac{\nu_+ E_+}{1-\nu_+^2}\right)\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} + \frac{E_+}{(1-\nu_+)}\varepsilon_{\text{ch}}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) - \frac{E_+}{(1-\nu_+)}\varepsilon_{\text{ch}}^2 > 0\end{aligned}\quad (18)$$

Следовательно, при $\varepsilon_{11} = 0$, $\varepsilon_{22} = 0$ фронт химической реакции может распространяться, только если энергетический параметр достаточно велик:

$$\gamma > \gamma_* = \frac{E_+}{1-\nu_+}\varepsilon_{\text{ch}}^2.\quad (19)$$

Если же $\gamma = \gamma_*$, тогда реакция не протекает при внешних деформациях, удовлетворяющих следующим условиям:

$$\begin{aligned}\left(\frac{E_-}{1-\nu_-^2} - \frac{E_+}{1-\nu_+^2}\right)(\varepsilon_{11}^2 + \varepsilon_{22}^2) + \\ \left(\frac{\nu_- E_-}{1-\nu_-^2} - \frac{\nu_+ E_+}{1-\nu_+^2}\right)\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} + \frac{E_+}{(1-\nu_+)}\varepsilon_{\text{ch}}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) < 0.\end{aligned}\quad (20)$$

В случае заданных деформаций эмпирический коэффициент диффузии (12) будет выглядеть следующим образом:

$$D = D_0 e^{\left(\frac{E_+}{3(1-\nu_+)}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} - 2\varepsilon_{\text{ch}})\right)} V_d/kT\quad (21)$$

Коэффициент диффузии (11), зависящий только от деформаций, в этом случае не будет отличаться от эмпирически заданного, так как в этой краевой задаче рассматривается плоско-напряженное состояние, и компонента напряжений (и деформации), деформирующая каркас по направлению диффузии, в коэффициент

диффузии входить не будет. Таким образом, коэффициент диффузии D зависит только от параметров материалов и заданных деформаций, которые не зависят от координаты x_3 , и следовательно, дифференциальное уравнение диффузии (13) принимает вид:

$$\Delta c = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 c}{\partial x_3^2} = 0. \quad (22)$$

Решением этого уравнения будет линейный профиль диффузии: $c = c_1 x_3 + c_2$. Граничные условия (14) будут выглядеть следующим образом:

$$Dc_1 + \alpha(c_* - c_2) = 0, \quad Dc_1 + n_*^2 k_* (c_1 h + c_2 - c_{eq}) = 0. \quad (23)$$

Отсюда находим выражения для констант интегрирования c_1 и c_2 . В итоге, функция концентрации будет выглядеть следующим образом:

$$c = \frac{D\alpha c_* + n_*^2 k_* \alpha h c_* - Dn_*^2 k_* c_{eq} - \alpha n_*^2 k_* (c_* - c_{eq}) x_3}{(D\alpha + n_*^2 k_* \alpha h - Dn_*^2 k_*)} \quad (24)$$

Тогда, согласно уравнению (8), скорость фронта химической реакции равна:

$$V = \frac{n_- M_- n_* k_* D \alpha (c_* - c_{eq})}{\rho_- (D\alpha + n_*^2 k_* \alpha h - Dn_*^2 k_*)}. \quad (25)$$

Переходя к безразмерным параметрам:

$$\xi = \frac{h}{H}, \quad t_* = \frac{n_- M_- n_* k_* c_*}{H \rho_-} t, \quad \kappa_1 = \frac{n_*^2 k H}{D_0}, \quad \kappa_2 = \frac{n_*^2 k}{\alpha}, \quad (26)$$

мы получаем скорость роста относительной толщины превращенного материала:

$$\frac{d\xi}{dt_*} = \frac{1 - \frac{c_{eq}}{c_*}}{1 + \kappa_1 \xi + \kappa_2}. \quad (27)$$

Аналитическим выражением для зависимости относительной толщины превращенного материала от времени будет:

$$\xi = -\frac{\kappa_2 + 1}{\kappa_1} + \sqrt{\left(\frac{\kappa_2 + 1}{\kappa_1}\right)^2 + \frac{2\left(1 - \frac{c_{eq}}{c_*}\right)t}{\kappa_1}}. \quad (28)$$

4.1.2 Заданные напряжения

Если на поверхности тела заданы напряжения σ_{11}, σ_{22} , мы считаем, что $\varepsilon_{11,22}^{+/-} = A_{1,2}^{+/-} x_3 + B_{1,2}^{+/-}$. Из-за непрерывности перемещений на фронте химической реакции получаем, что $A_{1,2}^+ = A_{1,2}^- = A_{1,2}, B_{1,2}^+ = B_{1,2}^- = B_{1,2}$. Таким образом, подставляя в выражения для напряжений в случае заданных деформаций переменные деформации вместо постоянных, получаем, что напряжения в теле равны:

$$\begin{aligned} \sigma_{11,22}^- &= \frac{E_-}{1 - \nu_-^2} ((A_{1,2} + \nu_- A_{2,1}) x_3 + B_{1,2} + \nu_- B_{2,1}) \\ \sigma_{11,22}^+ &= \frac{E_+}{1 - \nu_+^2} ((A_{1,2} + \nu_+ A_{2,1}) x_3 + B_{1,2} + \nu_+ B_{2,1}) - \frac{E_+}{1 - \nu_+} \varepsilon_{ch} \\ \sigma_{12}^{+/-} &= 0, \quad \sigma_{13,23,33}^{+/-} = 0 \end{aligned} \quad (29)$$

Константы $A_{1,2}, B_{1,2}$ определяются из глобальных условий равновесия для сил и моментов сил:

$$H\sigma_{11,22} = \int_0^h \sigma_{11,22}^+ dx_3 + \int_h^H \sigma_{11,22}^- dx_3 \quad (30)$$

$$\frac{H^2}{2}\sigma_{11,22} = \int_0^h x_3 \sigma_{11,22}^+ dx_3 + \int_h^H x_3 \sigma_{11,22}^- dx_3$$

Здесь σ_{11} и σ_{22} заданы на поверхностях-гранях блока $x_1 = \pm l_1, x_2 = \pm l_2$ соответственно; $H\sigma_{11,22} = F_{11,22}$. Для нахождения равновесной концентрации c_{eq} нужно провести вычисления, аналогичные случаю заданных деформаций, всюду заменяя постоянные ε_{11} и ε_{22} переменными $\varepsilon_{11} = A_1 x_3 + B_1, \varepsilon_{22} = A_2 x_3 + B_2$ соответственно. Отметим, что так как константы $A_{1,2}, B_{1,2}$ определяются из глобальных условий равновесия для сил и моментов сил (30), они зависят от положения фронта химической реакции.

Рассмотрим сначала случай постоянного коэффициента диффузии. В этом случае задача диффузии будет такой же, как и в случае заданных перемещений (22), и мы получаем ту же формулу для скорости (25), где от заданных нагрузок зависит только отношение $\frac{c_{eq}}{c_*}$.

В случае эмпирически заданного коэффициента диффузии уравнение диффузии запишется иначе, так как в этом случае коэффициент диффузии будет зависеть от координаты:

$$D = D_0 e^{\left(\frac{E_+}{3(1-\nu_+)}((A_1+A_2)x_3 + (B_1+B_2-2\varepsilon_{ch}))\right)} V_d / kT \quad (31)$$

Заменяя здесь $\tilde{A} = A_1 + A_2, \tilde{B} = B_1 + B_2 - 2\varepsilon_{ch}$, мы можем записать уравнение диффузии (13) в случае заданных напряжений на поверхностях прямоугольного блока:

$$\frac{\partial}{\partial x_3} \left(D_0 e^{\tilde{A}x_3 + \tilde{B}} \frac{\partial c}{\partial x_3} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2 c}{dx_3^2} + \tilde{A} \frac{dc}{dx_3} = 0 \quad (32)$$

Решением этого дифференциального уравнения будет экспоненциальный профиль концентрации $c = c_1 e^{-\tilde{A}x_3} + c_2$, где 1 и 2 могут быть найдены из граничных условий (14), которые в этом случае будут выглядеть следующим образом:

$$-D_0 e^{\tilde{B}} \tilde{A} c_1 + \alpha(c_* - c_1 - c_2) = 0, \quad -D_0 e^{\tilde{B}} \tilde{A} c_1 + n_*^2 k_* (c_1 e^{-\tilde{A}h} + c_2 - c_{eq}) = 0 \quad (33)$$

В этом случае функция концентрации будет выглядеть как:

$$c = \frac{\alpha c_* n_*^2 k_* (1 - \frac{c_{eq}}{c_*}) e^{-\tilde{A}x_3} + D_0 e^{\tilde{B}} \tilde{A} c_* \left(\alpha + n_*^2 k_* \frac{c_{eq}}{c_*} \right) + \alpha n_*^2 k_* c_* \left(\frac{c_{eq}}{c_*} - e^{-\tilde{A}h} \right)}{D_0 e^{\tilde{B}} \tilde{A} (\alpha + n_*^2 k_*) + \alpha n_*^2 k_* (1 - e^{-\tilde{A}h})} \quad (34)$$

Окончательно, скорость распространения фронта химической реакции можно вычислить по следующей формуле:

$$V = \frac{n_- M_-}{\rho_-} \frac{D_0 e^{\tilde{B}} \tilde{A} \alpha c_* k_* n_* \left(1 - \frac{c_{eq}}{c_*} \right)}{D_0 e^{\tilde{B}} \tilde{A} (\alpha + n_*^2 k_*) + \alpha n_*^2 k_* (1 - e^{-\tilde{A}h})}, \quad (35)$$

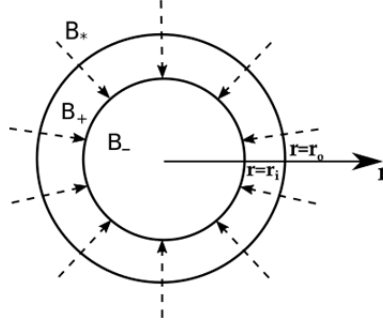


Рис. 3: Сферический фронт химической реакции.

и, используя те же переобозначения (26), какие были использованы в случае заданных перемещений, мы можем записать относительную скорость роста превращенного слоя:

$$\frac{d\xi}{dt_*} = \frac{1 - \frac{c_{eq}}{c_*}}{1 + \frac{\kappa_1}{e^{\tilde{B}A}}(1 - e^{-\tilde{A}\xi}) + \kappa_2}. \quad (36)$$

Аналитическое решение этого уравнения представить здесь не представляется возможным, так как \tilde{A} и \tilde{B} также зависят от позиции фронта химической реакции, и решение имеет очень сложную форму.

Как и в случае заданных перемещений, при рассмотрении предложенного в (11) коэффициента диффузии, решение в этом случае не будет отличаться от эмпирически заданного, так как в этой краевой задаче рассматривается плоско-напряженное состояние, и компонента напряжений (и деформации), деформирующая каркас по направлению диффузии, в коэффициент диффузии входить не будет.

4.2 Тело со сферической симметрией

Мы рассматриваем тело со сферической симметрией: $r \in [0, r_o]$ (см. Рис. 3), в котором химическая реакция распространяется по направлению оси r и является сферической поверхностью с координатами $r = r_i$. Из соображений симметрии мы считаем, что концентрация газовой компоненты B_* не зависит от координат ϑ и φ , то есть концентрация является функцией одной только радиальной координаты, $c = c(r)$, $c(r) = c(r_i)$. Перемещения в теле могут быть найдены из решения Ламе для тел со сферической симметрией:

$$u_r = Ar + \frac{B}{r^2}. \quad (37)$$

Мы считаем, что перемещения ограничены в центре шара $r = 0$. Мы также считаем, что на фронте химической реакции $r = r_i$ нет скачка перемещений u_r и вектора усилий, то есть нет скачка радиальной компоненты тензора напряжений σ_{rr} . Также, как и в случае блока, мы рассматриваем два типа граничных условий: на внешней поверхности тела заданы перемещения $u_0(r_o)$ или напряжения

$\sigma_0(r_0)$, равномерно приложенные ко всей поверхности. Следовательно, с учетом этих условий, перемещения будут выглядеть следующим образом:

$$u_- = A_- r, \quad u_+ = A_+ r + \frac{(A_- - A_+) r_i^3}{r^2} \quad (38)$$

где:

$$A_+ = \frac{A_- (3k_- + 4\mu_+) + 3k_+ \varepsilon_{ch}}{3(\lambda_+ + 2\mu_+)}. \quad (39)$$

Здесь и далее k_{\pm} - модули всестороннего сжатия, λ_{\pm} - параметры Ламе, μ_{\pm} - модули сдвига компонент B_- и B_+ соответственно. A_- определяется из граничных условий, и для случая заданных на поверхности перемещений $u_0(r_0)$ равен:

$$A_- = \frac{(\lambda_+ + 2\mu_+) \frac{3u_0}{r_0} - 3k_+ (1 - \xi^3) \varepsilon_{ch}}{3k_- + 4\mu_+ + 3(k_+ - k_-) \xi^3} \quad (40)$$

и

$$A_- = \frac{(\lambda_+ + 2\mu_+) \sigma_0 + 4k_+ \mu_+ (1 - \xi^3) \varepsilon_{ch}}{k_+ (3k_- + 4\mu_+) - 4\mu_+ (k_+ - k_-) \xi^3} \quad (41)$$

в случае заданных напряжений. В обоих уравнениях $\xi = \frac{r_i}{r_0}$. Тогда через перемещения можно выразить компоненты деформаций и напряжений:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{rr}^- &= \varepsilon_{\varphi\varphi}^- = \varepsilon_{\theta\theta}^- = A_-; & \sigma_{rr}^- &= \sigma_{\varphi\varphi}^- = \sigma_{\theta\theta}^- = 3k_- A_- \\ \varepsilon_{rr}^+ &= A_+ - 2 \frac{(A_- - A_+) r_i^3}{r^3}, & \varepsilon_{\varphi\varphi}^+ &= \varepsilon_{\theta\theta}^+ = A_+ + \frac{(A_- - A_+) r_i^3}{r^3} \\ \sigma_{rr}^+ &= 3\lambda_+ A_+ - 4\mu_+ \frac{(A_- - A_+) r_i^3}{r^3} - 3k_+ \varepsilon_{ch}, \\ \sigma_{\varphi\varphi}^+ &= \sigma_{\theta\theta}^+ = 3\lambda_+ A_+ + 2\mu_+ \frac{(A_- - A_+) r_i^3}{r^3} - 3k_+ \varepsilon_{ch} \end{aligned} \quad (42)$$

Нормальная компонента тензора химического сродства запишется следующим образом:

$$A_{nn} = \frac{n_- M_-}{\rho_-} \left[\gamma(T) + \frac{1}{2(\lambda_+ + 2\mu_+)} (12(k_- - k_+) \mu_+ A_-^2 + 3k_+ (3k_- + 8\mu_+) A_- \varepsilon_{ch} - 12\mu_+ k_+ \varepsilon_{ch}^2) \right] + n_* RT \ln \frac{c(\xi)}{c_*} \quad (43)$$

Из уравнения $A_{nn} = 0$, мы можем найти равновесную концентрацию c_{eq} .

Уравнение диффузии в сферических координатах, где $\zeta = \frac{r}{r_0}$, выглядит следующим образом:

$$D \frac{d^2 c}{d\zeta^2} + \left(\frac{dD}{d\zeta} + \frac{2}{\zeta} D \right) \frac{dc}{d\zeta} = 0. \quad (44)$$

В случае постоянного коэффициента диффузии и коэффициента (12), заданного эмпирически, $\frac{dD}{d\zeta} = 0$, и уравнения диффузии в этих случаях будут одинаковыми. Это происходит потому, что в этой краевой задаче

$$tr\sigma^+ = \sigma_r^+ + \sigma_{\varphi}^+ + \sigma_{\theta}^+ = 3k_+ (A_+ - \varepsilon_{ch}), \quad (45)$$

И таким образом, так как A_+ не зависит от r , и соответственно, не зависит от $\zeta = r/r_o$, коэффициент диффузии (12) также не зависит от ζ . Итак, для обоих случаев дифференциальное уравнение будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{d^2c}{d\zeta^2} + \frac{2}{\zeta} \frac{dc}{d\zeta} = 0. \quad (46)$$

Решением этого уравнения будет $c = \frac{c_1}{\zeta} + c_2$. Граничные условия (14) для нахождения констант интегрирования в этом случае будут выглядеть следующим образом:

$$-\frac{D}{r_o}c_1 + \alpha(c_* - c_1 - c_2) = 0, \quad -\frac{D}{r_o} \frac{c_1}{\xi^2} + n_*^2 k_* \left(\frac{c_1}{\xi} + c_2 - c_{eq} \right) = 0 \quad (47)$$

Переходя к безразмерным параметрам $\xi = r_i/r_o$, $t_* = \frac{n_* k_* n_* M_- c_*}{r_o \rho_-} t$, $\kappa_1 = \frac{n_*^2 k_* r_o}{D_0}$, $\kappa_2 = \frac{n_*^2 k_*}{\alpha}$, мы можем посчитать скорость распространения фронта химической реакции:

$$\frac{d\xi}{dt_*} = \frac{1 - c_{eq}/c_*}{1 + \kappa_1 \xi - \kappa_1 \xi^2 + \kappa_2 \xi^2}. \quad (48)$$

Заменяя $\tilde{\xi} = 1 - \xi$, мы получим зависимость скорости роста относительной толщины превращенного слоя от времени.

Рассмотрим теперь коэффициент диффузии (11), зависящий от деформаций скелета. В случае сферического тела этот коэффициент будет равен $D = D_0(1 + \beta(\varepsilon_{\varphi\varphi}^+ + \varepsilon_{\theta\theta}^+))$. Так как $\varepsilon_{\varphi\varphi}^+ = \varepsilon_{\theta\theta}^+ = A_+ + \frac{B\xi^3}{r^3}$, где $B = A_- - A_+$, $\xi = r_i/r_o$, то уравнение диффузии принимает вид:

$$\left(1 + 2\beta\left(A_+ + \frac{B\xi^3}{\zeta^3}\right)\right) \frac{d^2c}{d\zeta^2} + \frac{2(\zeta^3(1 + 2A_+\beta) - B\beta\xi^3)}{\zeta^4} \frac{dc}{d\zeta} = 0. \quad (49)$$

Обозначим $p = 1 + 2\beta A_+$, $q = 2B\beta$. Тогда решение будет иметь следующий вид:

$$c(\zeta) = \frac{C_1 \left(2\sqrt{3} \tan^{-1} \frac{-1 + 2p^{1/3}\zeta}{\sqrt{3} q^{1/3}\xi} - 3 \ln(p^{1/3}\zeta + q^{1/3}\xi) + \ln(p\zeta^3 + q\xi^3) \right)}{6p^{2/3}q^{1/3}\xi} + C_2 \quad (50)$$

Граничные условия в этом случае будут выглядеть следующим образом:

$$\frac{D_0 c_1}{r_o} - \alpha \left(-c_* + \frac{c_1 \left(\ln(p + q\xi^3) - 3 \ln(\sqrt[3]{p} + \sqrt[3]{q}\xi) + 2\sqrt{3} \tan^{-1} \left(\frac{2\sqrt[3]{p}-1}{\sqrt{3}} \right) \right)}{6p^{2/3}\sqrt[3]{q}\xi} + c_2 \right) = 0 \quad (51)$$

$$\frac{D_0 c_1}{\xi^2 r_o} + n_*^2 k_* \left(-c_{eq} + \frac{c_1 \left(\ln(p + q) - 3 \ln(\sqrt[3]{p} + \sqrt[3]{q}) + 2\sqrt{3} \tan^{-1} \left(\frac{2\sqrt[3]{p}-1}{\sqrt{3}} \right) \right)}{6p^{2/3}\sqrt[3]{q}\xi} + c_2 \right) = 0$$

Находя константы интегрирования из граничных условий, получаем, что скорость распространения фронта химической реакции равна:

$$V = \frac{6p^{2/3}q^{1/3}\alpha D_0(c_* - c_{eq})}{kr_0 n^2 \alpha \xi \left(2\sqrt{3} \tan^{-1} \frac{-1 + \frac{2p^{1/3}}{q^{1/3}}}{\sqrt{3}} + 2\sqrt{3} \tan^{-1} \frac{1 - \frac{2p^{1/3}}{q^{1/3}}\xi}{\sqrt{3}} + \ln \frac{(p+q)(p^{1/3} + q^{1/3}\xi)^3}{(p+q\xi^3)(p^{1/3} + q^{1/3})^3} \right) + 6p^{2/3}q^{1/3}(\alpha + k_* n_*^2 \xi^2) D_0} \quad (52)$$

Раскладывая в ряд около $\xi = 1$, переходя в безразмерные параметры $t_* = \frac{n - k_* n_* M - c_*}{r_0 \rho_-} t$, $\kappa_1 = \frac{n_*^2 k_* r_0}{D_0}$, $\kappa_2 = \frac{n_*^2 k_*}{\alpha}$ и учитывая, что $p + q = 1 + 2\beta A_+ + 2\beta(A_- - A_+) = 1 + 2A_- \beta$, получаем:

$$\frac{d\xi}{dt_*} = \frac{(1 + 2A_- \beta)(1 - c_{eq}/c_*)}{(1 + 2A_- \beta)(1 + \kappa_2 \xi^2) + \kappa_1 \xi - \kappa_1 \xi^2}. \quad (53)$$

Заменяя $\tilde{\xi} = 1 - \xi$, мы получим зависимость скорости роста относительной толщины превращенного слоя от времени.

5 Численные вычисления для Si , O_2 и SiO_2

Дальнейшие вычисления будут проводиться с параметрами, приведенными в таблице (1), которые отвечают физическим параметрам Si и SiO_2 . Значения модулей Юнга и коэффициентов Пуассона, значение ε_{ch} были взяты из работы [18] - здесь эти параметры были подсчитаны так, чтобы соответствовать реальным параметрам кремния и оксида кремния, позволяя не учитывать вязкую природу материалов. Значения k_* , α были взяты из [20]. Значение коэффициента диффузии D_0 различно в разных работах: в [9] и в [21] оно на три порядка выше значения в [20]. Такой разброс значений может быть объяснен неопределенностью использования коэффициента диффузии D_0 в теоретических и экспериментальных исследованиях, а также неопределенностью в использовании D_0 или зависящего от температуры коэффициента $\frac{D_0}{kT}$, как это произошло, например, в работе [22]. Так как численные вычисления проводятся для того, чтобы продемонстрировать возможности модели и влияние диффузии под механическими напряжениями на скорость химической реакции, приведенные в таблице (1) параметры можно рассматривать как параметры искусственного материала.

Таблица 1: Параметры материалов

Параметры	Постоянная B_-	Постоянная B_+
Модули Юнга E , ГПа	163	60
Коэффициенты Пуассона ν	0,23	0,17
Деформация химических превращений ε_{ch}	-	0,03
Температура T , К		1173
Коэффициент диффузии D_0 , м ² /с		6.61e-14
Кинетическая константа реакции k_* , м/с		0.36e-6
Скорость растворимости молекул газа в новом материале α , м/с		0,028

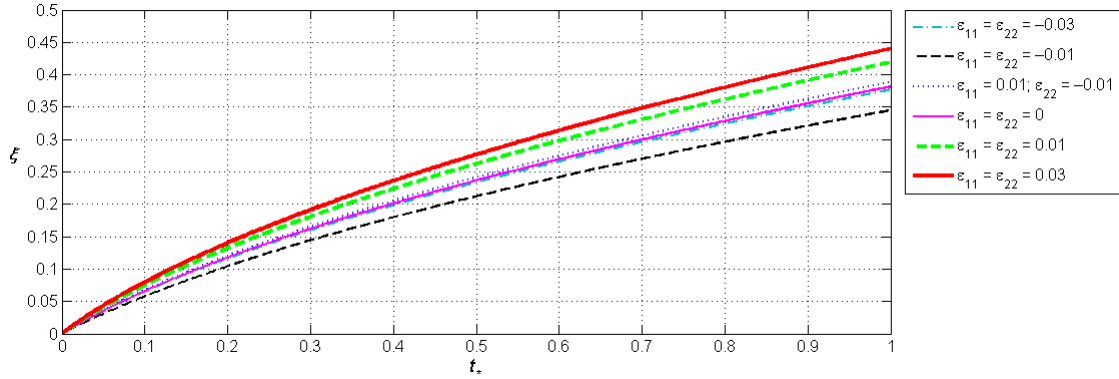


Рис. 4: Зависимость относительной толщины ξ от времени t_* для блока, $\gamma = 5\gamma_*$, заданные перемещения.

5.1 Кинетика реакции в прямоугольном блоке

Рассмотрим сначала случай заданных перемещений. Если мы построим график зависимости позиции фронта химической реакции от времени (Рис. 4), мы увидим, что сжимающие деформации замедляют реакцию, а растягивающие - наоборот, ускоряют ее. Если мы задаем деформации разных знаков, кривая кинетики становится близкой к кривой, когда мы фиксируем нулевые деформации, что означает, что мы сохраняем начальную деформацию блока без добавления каких-либо деформаций.

Построим относительную разницу между кинетиками с постоянным и зависящим от напряжений коэффициентом диффузии, нормализованную максимальным значением толщины превращенного материала (Рис. 5), где $Difference, \% = \frac{\xi(D) - \xi(D_0)}{0.5}$. Мы видим, что рассмотрение коэффициента диффузии, зависящего от напряжений, замедляет рост слоя превращенного материала. Разница между кинетиками становится тем больше, чем больше деформации на сжатие блока.

Поскольку коэффициент диффузии определяется из экспериментов, его значение, как было сказано выше, отличается больше, чем на шесть порядков. Посмотрим, что будет происходить с разницей кинетик при увеличении коэффициента диффузии D_0 . Из Рис. 6 мы видим, что с увеличением коэффициента диффузии D_0 на три порядка относительная разница становится меньше. Эта тенденция сохраняется и дальше, с увеличением коэффициента диффузии.

В случае заданных перемещений разница между кинетиками с учетом и без учета зависимости коэффициента диффузии от напряжений мала только при растягивающих деформациях. Однако, так как и при сжимающих деформациях разница не превышает порядка 20%, при расчетах, в которых не требуется точных значений и достаточно оценочных результатов, зависимостью коэффициента диффузии от напряжений можно пренебречь.

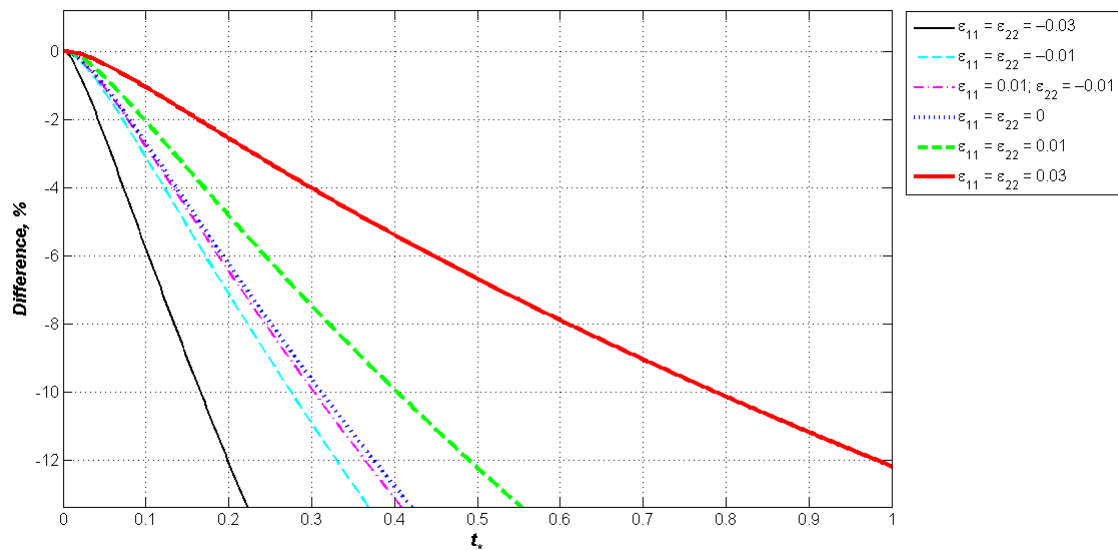


Рис. 5: Зависимость относительной разницы Difference от времени t_* для блока, $\gamma = 5\gamma_*$, заданные перемещения.

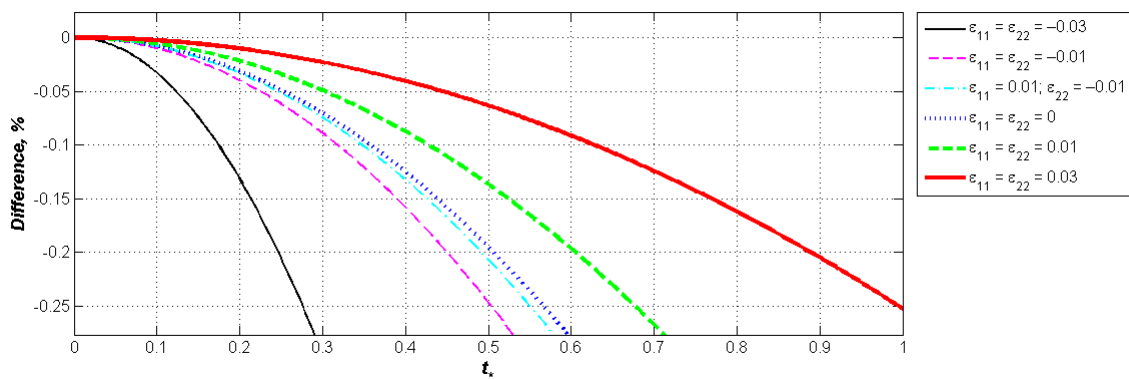


Рис. 6: Зависимость относительной разницы Difference от времени t_* для блока, $\gamma = 5\gamma_*$, $\widetilde{D}_0 = 1000D_0$, заданные перемещения.

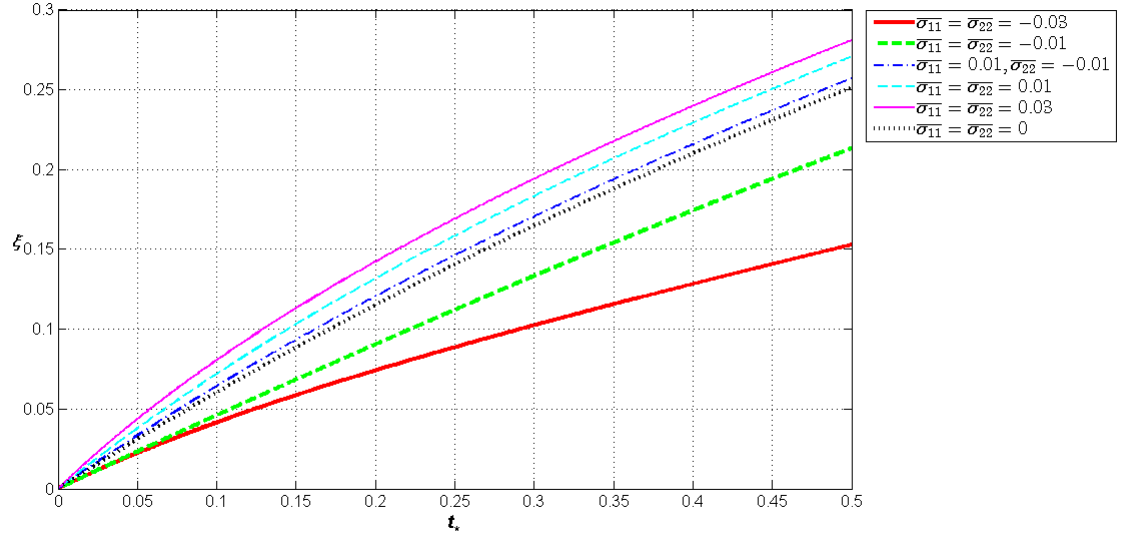


Рис. 7: Зависимость относительной толщины ξ от времени t_* для блока, $\gamma = 5\gamma_*$, заданные напряжения.

Рассмотрим случай заданных напряжений на поверхности тела. Будем использовать безразмерные напряжения $\bar{\sigma}_{11} = \sigma_{11} / \frac{E_+}{1-\nu_+^2}$, $\bar{\sigma}_{22} = \sigma_{22} / \frac{E_+}{1-\nu_+^2}$. В этом случае $\frac{c_{eq}}{c_*}$ зависит не только от заданных механических нагрузок и энергетического параметра $\gamma(T)$, но также и от положения фронта химической реакции $\xi = \frac{h}{H}$. Тем не менее, характер зависимости от механических нагрузок сохранился: при сжимающих напряжениях рост превращенного слоя замедляется, при растягивающих - ускоряется, как видно из Рис. 7.

Учет коэффициента диффузии, зависящего от напряжений, также как и в случае заданных перемещений, замедляет рост превращенного слоя. При сжимающих напряжениях разница максимальна, при растягивающих - минимальна, Рис. 8. Здесь нулевые напряжения значат, что блок свободен от каких-либо механических нагрузок.

В случае заданных напряжений разница между кинетиками с учетом и без учета коэффициента диффузии, зависящего от напряжений, меньше, чем в случае заданных перемещений - это происходит за счет того, что при химическом превращении блок не ограничен фиксированными перемещениями и может расширяться, не создавая, таким образом, дополнительных внутренних напряжений. В случае заданных напряжений зависимостью коэффициента диффузии от напряжений можно пренебречь.

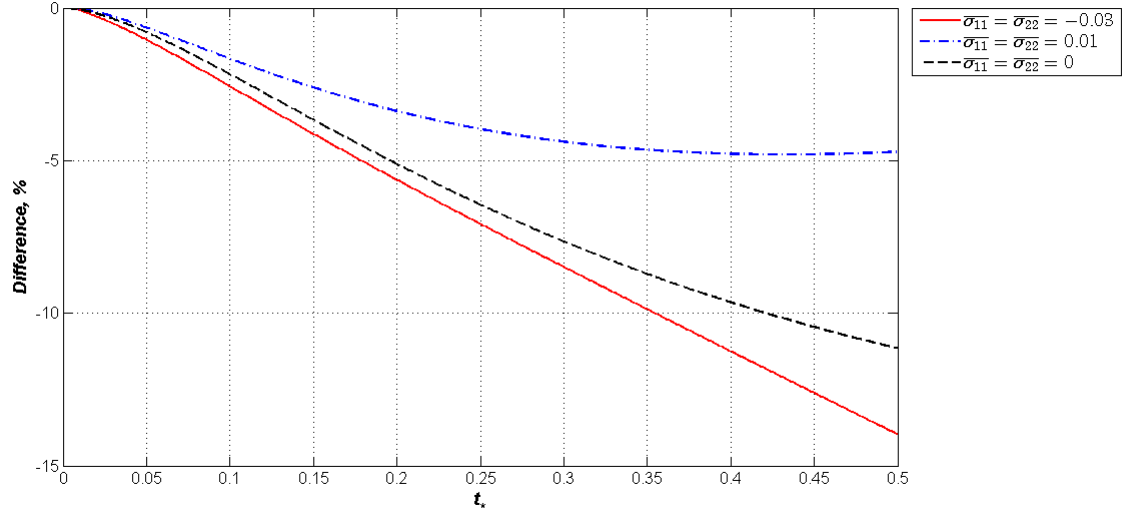


Рис. 8: Зависимость относительной разницы Difference от времени t_* для блока, $\gamma = 5\gamma_*$, заданные напряжения.

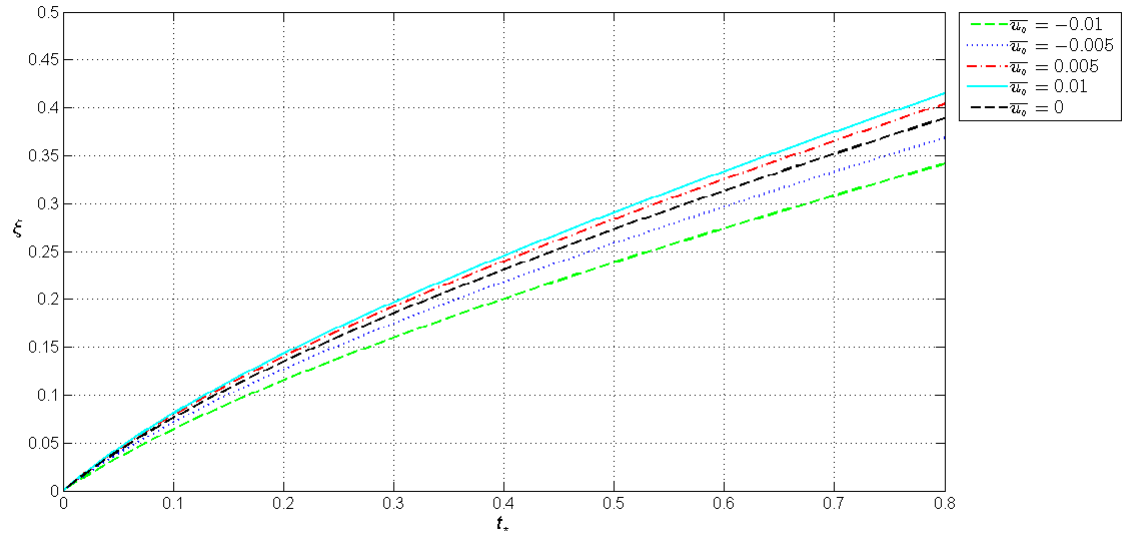


Рис. 9: Зависимость относительной толщины ξ от времени t_* для сферического тела, $\gamma = 5\gamma_*$, заданные перемещения.

5.2 Кинетика реакции в сферическом теле

Рассмотрим случай заданных перемещений u_0 . Будем использовать безразмерные перемещения $\tilde{u}_0 = u_0/r_0$. Как и в случае прямоугольного блока, сжимающие деформации замедляют реакцию, а растягивающие - наоборот, ускоряют ее. Однако в случае сферы, как это видно из Рис. 9, кривые находятся ближе друг к другу. Это связано с тем, что, в отличие от блока, мы задаем только радиальные перемещения, поэтому граничные условия влияют не так сильно. Более подробное исследование кинетик с постоянным коэффициентом диффузии приведено в

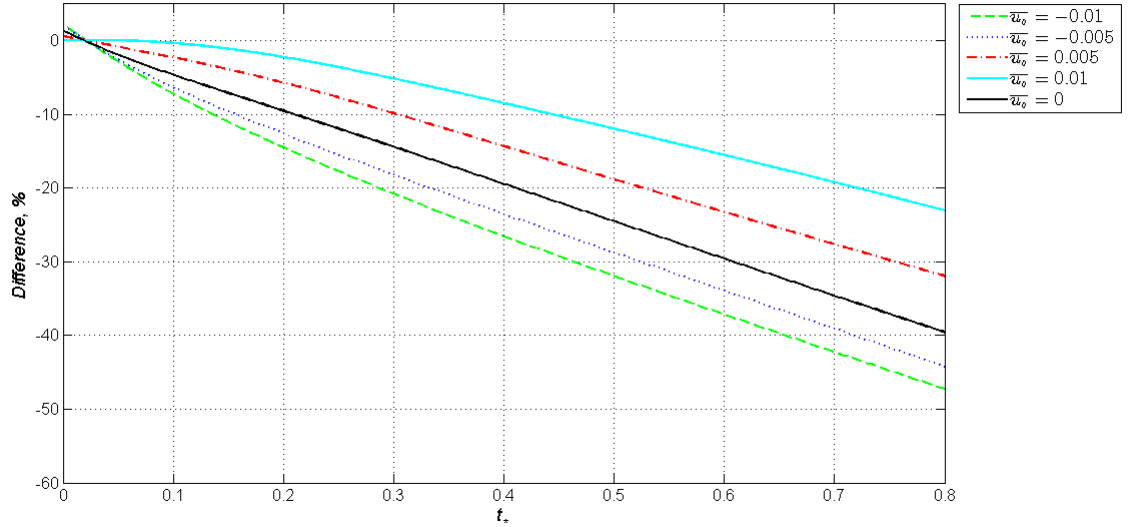


Рис. 10: Зависимость относительной разницы Difference от времени t_* для сферического тела, $\gamma = 5\gamma_*$, заданные перемещения.

работе [23], в этом исследовании мы будем рассматривать только влияние диффузии под механическими напряжениями на скорость распространения химического фронта.

Рассмотрим сначала влияние коэффициента диффузии (12), заданного эмпирически. Как и в предыдущей краевой задаче, учет зависимости коэффициента диффузии от напряжений замедляет рост превращенного слоя. Однако в этом случае разница между подходами велика, и не может быть проигнорирована. Кроме того, разница сильно изменяется при различных граничных условиях (см. Рис. 10), это происходит потому, что в случае заданных перемещений мы фиксируем внешние границы тела, и при распространении химической реакции и возникновении деформаций химических превращений тело не может свободно расширяться, таким образом создавая дополнительные внутренние напряжения.

Рассмотрим случай заданных напряжений на поверхности тела. Будем использовать безразмерное напряжение $\bar{\sigma}_0 = \sigma_0 / \frac{E_+}{1-\nu_+^2}$. Как и в случае заданных перемещений, как это видно из Рис. 11, кривые кинетик находятся близко друг к другу. Растягивающие напряжения ускоряют рост слоя превращенного материала, сжимающие - замедляют. В этом случае условие $\bar{\sigma}_0 = 0$ означает, что тело не подвержено каким-либо механическим нагрузкам.

Учет коэффициента диффузии, зависящего от напряжений, также как и в случае заданных перемещений, замедляет рост превращенного слоя. При сжимающих напряжениях разница максимальна, при растягивающих - минимальна, Рис. 12. Однако, разница между кинетиками в случае заданных напряжений меньше, так как задавая напряжения, мы не фиксируем границы тела, и оно может свободно расширяться вследствие химических превращений, не создавая дополнительных внутренних напряжений. Тем не менее, эта разница существенна даже для растягивающих напряжений, поэтому при выбранном коэффициенте диффузии в

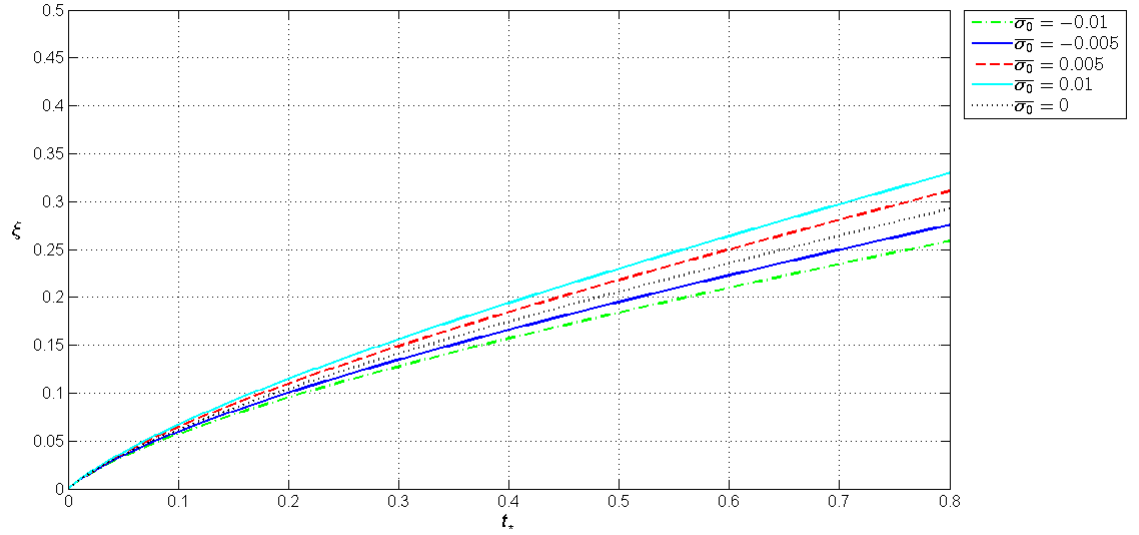


Рис. 11: Зависимость относительной толщины ξ от времени t_* для сферического тела, $\gamma = 5\gamma_*$, заданные напряжения.

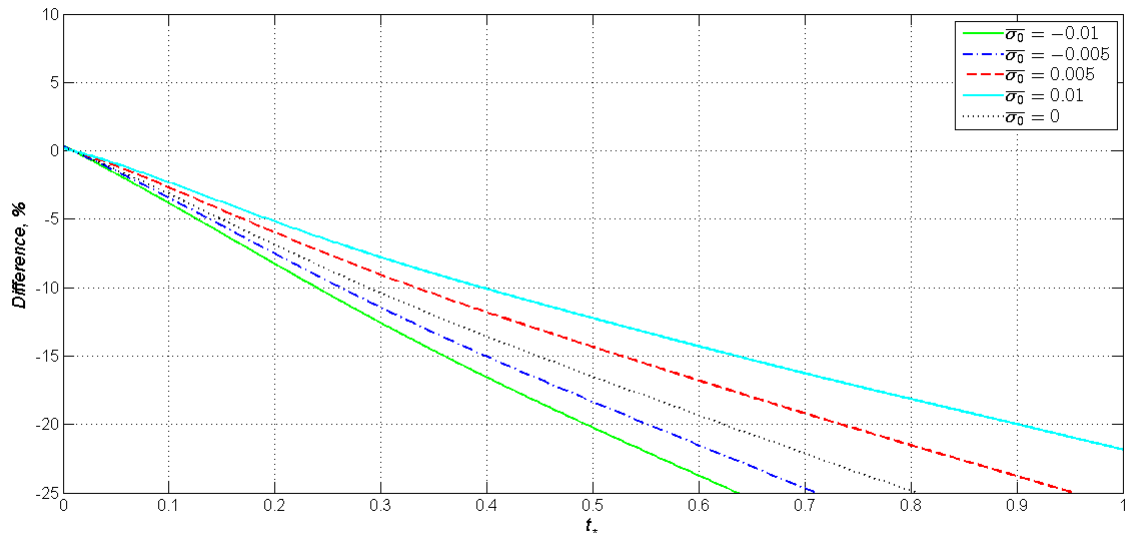


Рис. 12: Зависимость относительной разницы Difference от времени t_* для сферического тела, $\gamma = 5\gamma_*$, заданные напряжения.

данной краевой задаче пренебречь зависимостью коэффициента диффузии нельзя даже для того, чтобы получить оценочные результаты.

Рассмотрим теперь влияние коэффициента диффузии (11), зависящего от деформаций скелета превращенного материала, влияющих на диффузию. Поскольку в выражение для коэффициента входит неизвестный параметр β , для дальнейших расчетов понадобится оценить этот параметр. Нетрудно заметить, что этот коэффициент диффузии является разложением в ряд эмпирически задаваемого коэф-

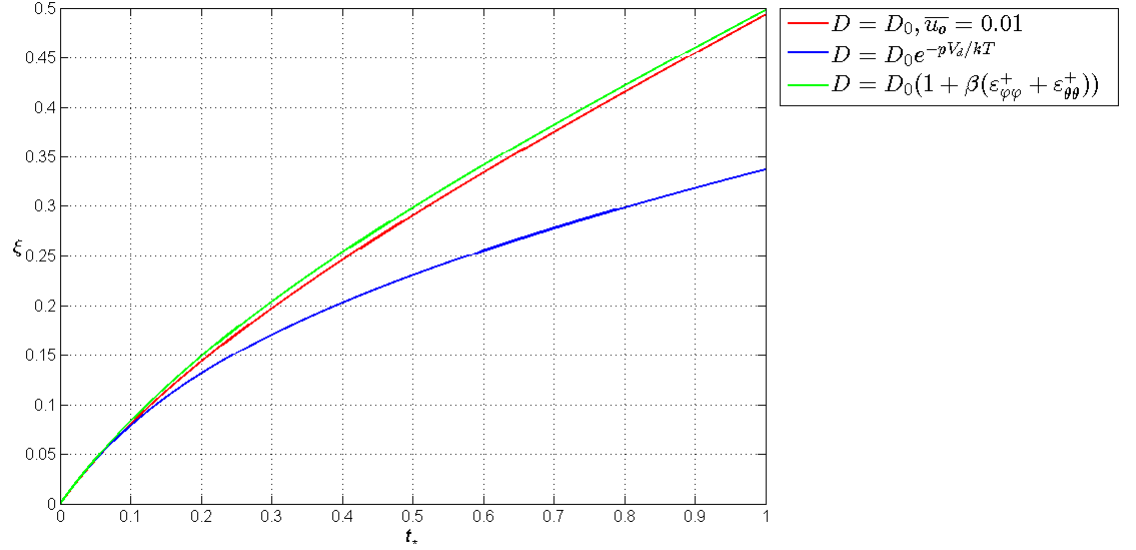


Рис. 13: Зависимость относительной толщины ξ от времени t_* для сферического тела, $\beta = \beta_*$, $\gamma = 5\gamma_*$, заданные перемещения.

коэффициента диффузии (12), но без учета компоненты напряжений, действующей в направлении распространения диффузионного потока. Таким образом, получаем, что коэффициент β , соответствующий коэффициенту перед деформациями в эмпирически задаваемом коэффициенте диффузии (12), равен $\beta_* = \frac{V_d E_+}{3(1-2\nu_+)T k}$. Здесь, как и ранее, E_+ и ν_+ - модуль Юнга и коэффициент Пуассона превращенного материала, T - температура, V_d - объем, приходящийся на одну ячейку материала, и k - константа Больцмана.

При заданном перемещении на внешней границе тела учет коэффициента диффузии (11), зависящего от деформаций каркаса, в случае деформации, растягивающей тело (Рис. 13), ускоряет продвижение фронта химической реакции, а в случае сжимающей деформации замедляет (Рис. 14). В обоих случаях разница между скоростью роста толщины превращенного слоя с предложенным коэффициентом диффузии и постоянным коэффициентом меньше, чем разница между скоростью роста толщины слоя с коэффициентом, введенным эмпирически и постоянным коэффициентом диффузии. Кроме того, при одинаковых значениях сжимающей и растягивающей деформации, разница между кинетикой с коэффициентом диффузии, заданным по формуле (11), и кинетикой с постоянным коэффициентом диффузии, не одинакова по величине: в случае сжимающих деформаций эта разница больше. Более наглядно это можно увидеть, сравнивая относительную разницу на Рис. 15 и 16. Это происходит из-за того, что при фиксированных перемещениях на растяжение тела в результате химического превращения тело может расширяться на величину фиксированного перемещения, не создавая, таким образом, дополнительных внутренних деформаций.

Однако, как и в случае сжимающих деформаций, так и в случае растягивающих относительная разница между кинетикой с коэффициентом диффузии (11) и кинетикой с постоянным коэффициентом диффузии не превышает 20%, поэтому при

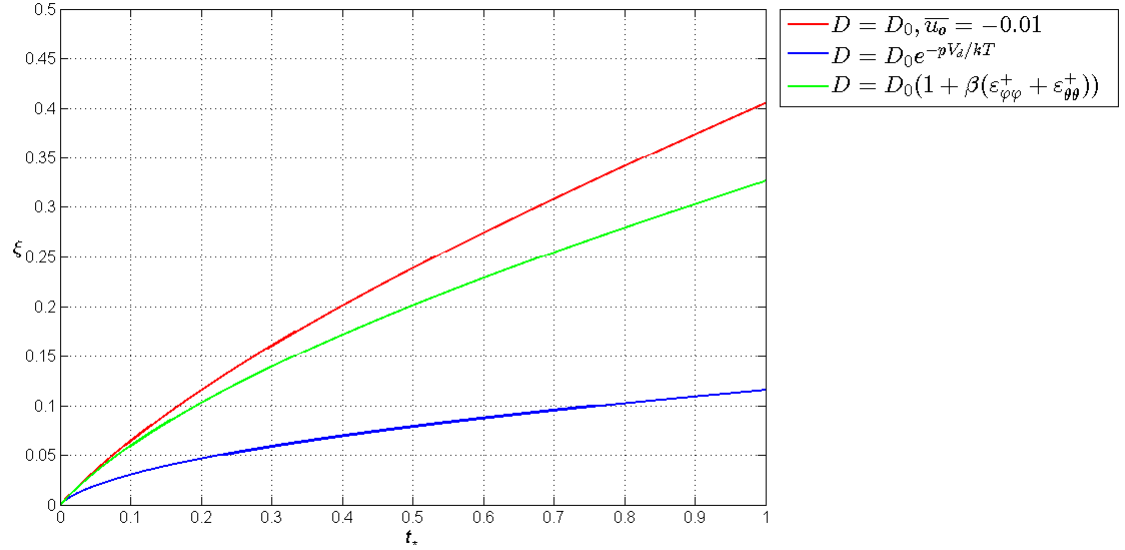


Рис. 14: Зависимость относительной толщины ξ от времени t_* для сферического тела, $\beta = \beta_*$, $\gamma = 5\gamma_*$, заданные перемещения.

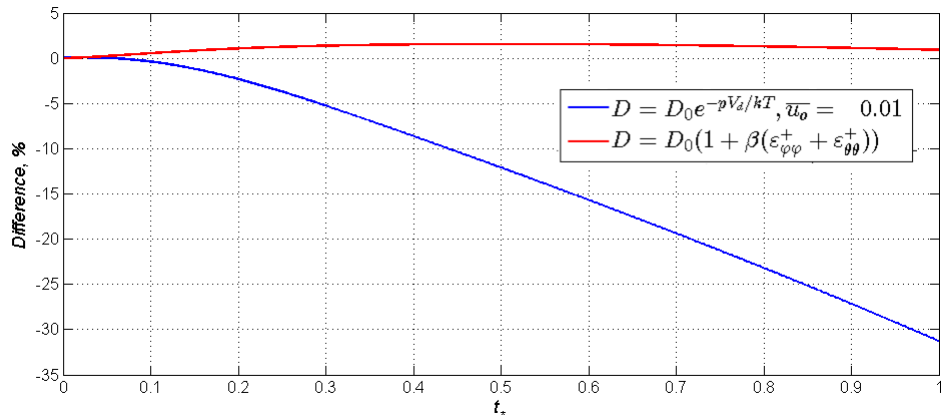


Рис. 15: Зависимость относительной разницы Difference от времени t_* для сферического тела, заданные перемещения.

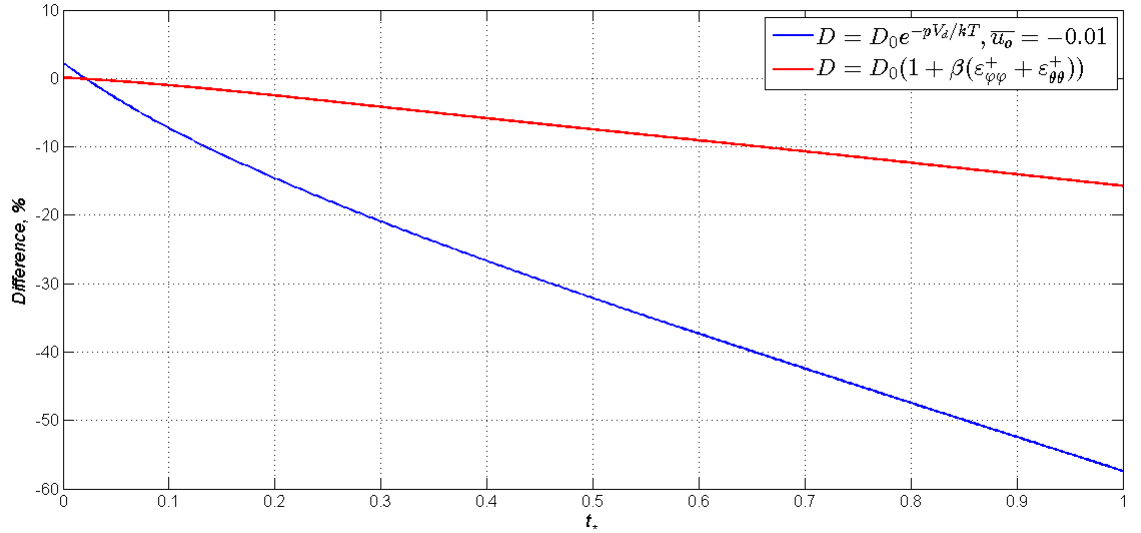


Рис. 16: Зависимость относительной разницы Difference от времени t_* для сферического тела, заданные перемещения.

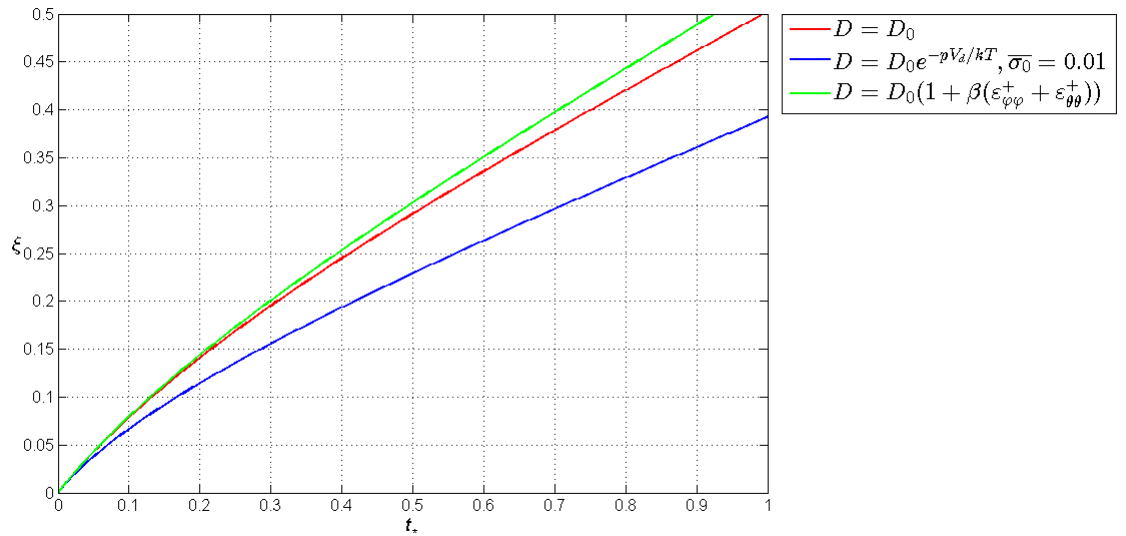


Рис. 17: Зависимость относительной толщины ξ от времени t_* для сферического тела, $\beta = \beta_*$, $\gamma = 5\gamma_*$, заданные напряжения.

учете рационально выбранного коэффициента диффузии для расчетов, не требующих высокой точности и только оценки модели, можно пренебречь разницей и не учитывать зависимость коэффициента диффузии от механических напряжений.

При заданном напряжении на внешней границе тела учет коэффициента диффузии (11), зависящего от деформаций каркаса, как и в случае напряжения, растягивающего тело (Рис. 17), так и в случае сжимающего напряжения (Рис. 18) ускоряет продвижение фронта химической реакции. Это происходит из-за того,

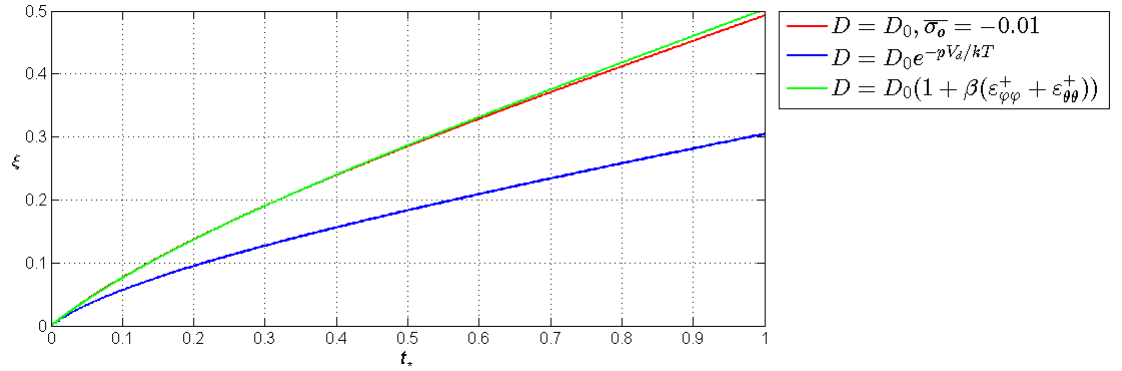


Рис. 18: Зависимость относительной толщины ξ от времени t_* для сферического тела, $\beta = \beta_*$, $\gamma = 5\gamma_*$, заданные напряжения.

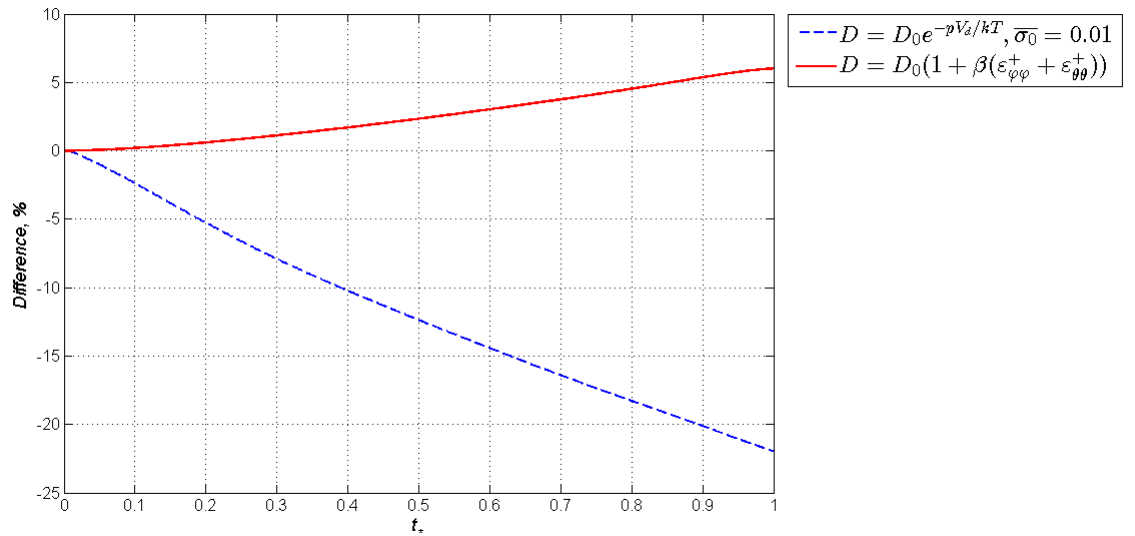


Рис. 19: Зависимость относительной разницы Difference от времени t_* для сферического тела, заданные напряжения.

что в случае заданного на поверхности тела напряжения мы не ограничиваем деформации; кроме того, в этом коэффициенте диффузии мы не учитываем радиальную компоненту напряжений, оказывающую наибольший вклад в эмпирически заданный коэффициент диффузии (12). В случае растягивающих напряжений разница между скоростью роста толщины превращенного слоя с предложенным коэффициентом диффузии и постоянным коэффициентом больше, чем в случае сжимающих напряжений. Более наглядно это можно увидеть, сравнивая относительную разницу на Рис. 21 и 20.

Как и в случае сжимающих напряжений, так и в случае растягивающих относительная разница между кинетикой с коэффициентом диффузии (11) и кинетикой с постоянным коэффициентом диффузии не превышает 10%, поэтому при учете рационально выбранного коэффициента диффузии можно пренебречь разницей и

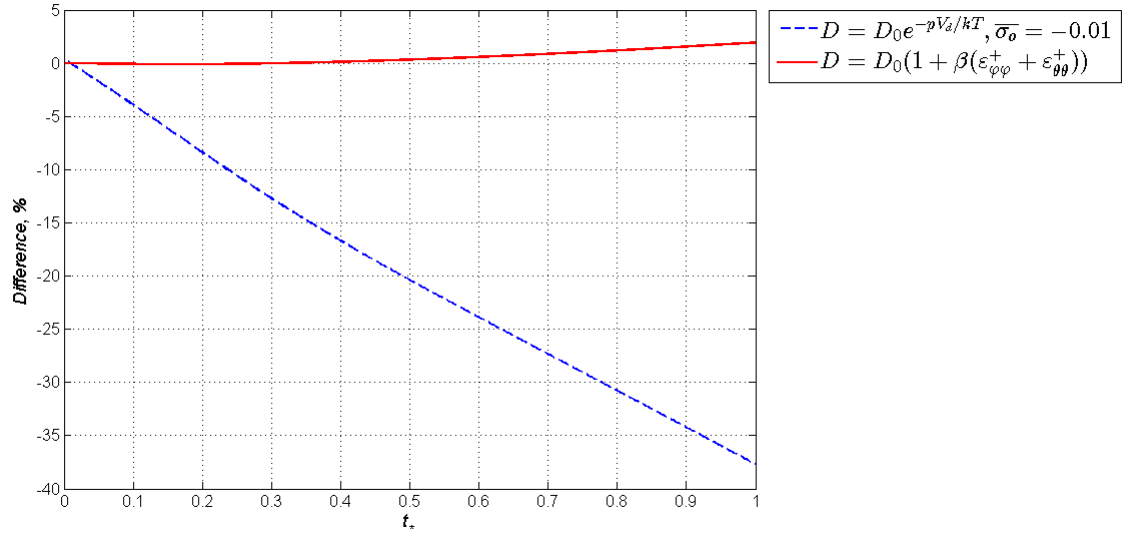


Рис. 20: Зависимость относительной разницы Difference от времени t_* для сферического тела, заданные напряжения.

не учитывать зависимость коэффициента диффузии от механических напряжений с высокой степенью точности.

Поскольку параметр β может варьироваться, рассмотрим, как его изменение будет влиять на кинетику фронта химической реакции. При уменьшении параметра β кинетики становятся ближе к кинетике, построенной без учета зависимости коэффициента диффузии от напряжений. Поскольку значение $\beta = \beta_*$ было оценкой сверху, очевидно, что при уменьшении параметра разница между скоростями будет становиться меньше, и, как было сказано выше, этой разницей можно пренебречь.

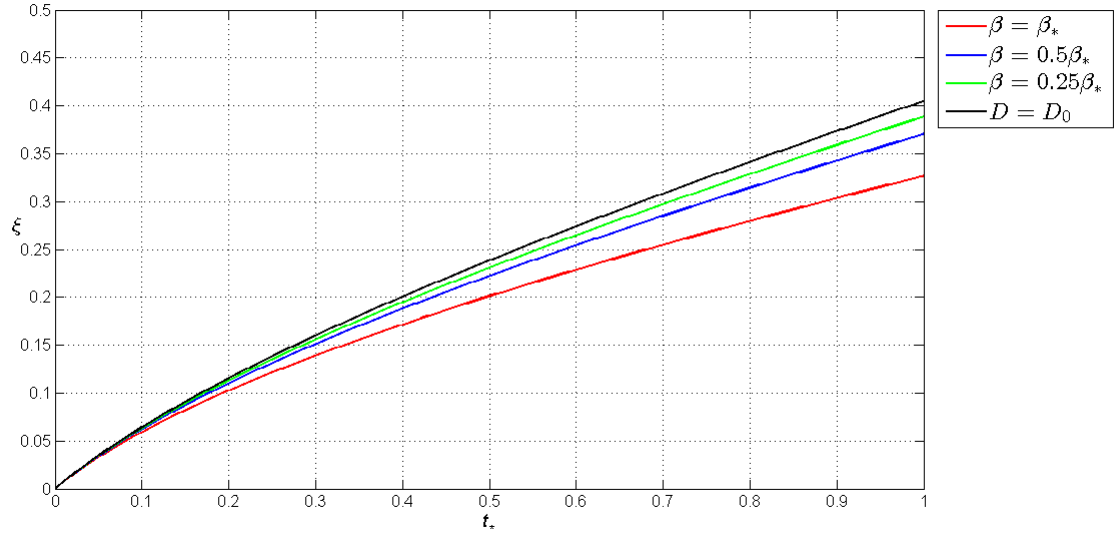


Рис. 21: Зависимость относительной толщины ξ от времени t_* для сферического тела при различных β , $\gamma = 5\gamma_*$, заданные перемещения.

6 Выводы и заключение

В этой работе мы исследовали влияние диффузии под механическим напряжением на скорость распространения фронта химической реакции. Мы использовали модель тензорного химического сродства, а также учитывали зависимость коэффициента диффузии от напряжений. Помимо рассмотрения коэффициента диффузии, зависимость которого была задана эмпирически, в работе был проанализирован процесс диффузии и предложена разумная и обоснованная зависимость коэффициента диффузии от механических напряжений, а именно - от деформаций скелета твердого тела, зависящих также и от направления диффузионного потока, что привело к модели тензодиффузии. Было проведено исследование кинетики продвижения фронта химической реакции в зависимости от приложенных внешних нагрузок для двух краевых задач: прямоугольного блока в плоско-напряженном состоянии и тела со сферической симметрией. Было проведено сравнение результатов для всех трех коэффициентов диффузии: постоянного, заданного эмпирически и предложенного в этой работе.

В случае заданных напряжений на границах тела как и для прямоугольного блока, так и для шара, разница между скоростями роста превращенного слоя для различных коэффициентов диффузии мала. Это позволяет пренебречь зависимостью коэффициента диффузии от напряжений и облегчить дальнейшие вычисления, так как использование постоянного коэффициента диффузии уменьшает количество необходимых параметров модели и соответственно, количество экспериментов и расчетов, необходимых для нахождения этих параметров.

В случае заданных деформаций разница существенна, и если в блоке ею можно пренебречь, то в случае сферического тела необходимо учитывать зависимость коэффициента диффузии. Это происходит потому, что в результате химической реакции возникает дополнительная деформация химического превращения, и при

заданных (то есть фиксированных) перемещениях на границе тело в случае блока может расширяться только в одном направлении, в случае шара - не может расширяться совсем, и внутри превращенного материала создаются внутренние деформации, которые влияют на диффузию газовой компоненты сквозь него к фронту химической реакции.

Предложенная модель тензодиффузии оказывает меньшее влияние на скорость распространения фронта химической реакции, чем учет эмпирически заданной зависимости коэффициента диффузии от напряжений. Это происходит потому, что в эмпирически задаваемом коэффициенте учитывается компонента напряжений, действующей по направлению диффузионного потока. Она не влияет на скорость распространения диффузионного потока, так как не деформирует каркас твердого тела в достаточной мере для того, чтобы менять расстояние между ячейками материала и, соответственно, менять проницаемость материала. Однако в случае, например, сферического тела, эта компонента велика, и ее учет кардинально меняет значение коэффициента диффузии и скорость распространения химической реакции. При учете же рационально взятого коэффициента диффузии, в котором отсутствует компонента деформаций, направленная по оси распространения диффузионного потока, разница между кинетиками оказывается достаточно малой, чтобы ею пренебречь.

Список литературы

- [1] Glansdorff, P., Prigogine, I.: Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuation. Wiley Interscience, London, 1971
- [2] Grinfeld, M.: Thermodynamic methods in the theory of heterogeneous systems. Longman, New York (1991)
- [3] Freidin A.B.: Chemical Affinity Tensor and Stress-Assist Chemical Reactions Front Propagation in Solids. ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Volume 9: Mechanics of Solids, Structures and Fluids: San Diego, California, USA
- [4] Freidin, Alexander B., et al. "Chemical affinity tensor and chemical reaction front propagation: theory and FE-simulations." *International Journal of Fracture* (2016): 1-15.
- [5] Sutardja P., Oldham W.: Modeling of stress effects in silicon oxidation. *IEEE Transactions on Electron Device*, 36(11), 1989, pp. 2415-2421.
- [6] Yen, Jui-Yuan, and Jenn-Gwo Hwu. "Stress effect on the kinetics of silicon thermal oxidation." *Journal of Applied Physics* 89.5 (2001): 3027-3032.
- [7] D.-B. Kao, J.P. McVittie, W.D. Nix, K.C. Saraswat: Two-dimensional thermal oxidation of silicon. II. Modeling stress effects in wet oxides. *IEEE Transactions on Electron Device*, 35(1), 1988, pp. 25-37.
- [8] Pyzyna, Adam Michael. Thermal oxidation-induced strain in silicon nanobeams. Diss. UNIVERSITY OF CALIFORNIA Santa Barbara, 2005.
- [9] Delph, T. J. "Intrinsic strain in SiO₂ thin films." *Journal of applied physics* 83 (1998): 786-792.
- [10] Indeitsev, Dmitry, and Yulia Mochalova. "Mechanics of multi-component media with exchange of mass and non-classical supplies." *Dynamics of Mechanical Systems with Variable Mass* 557 (2014): 165-194.
- [11] Indeitsev, D. A., B. N. Semenov, and M. D. Sterlin. "The phenomenon of localization of diffusion process in a dynamically deformed solid." *Doklady Physics*. Vol. 57. No. 4. SP MAIK Nauka/Interperiodica, 2012.
- [12] Cui, Zhiwei, Feng Gao, and Jianmin Qu. "Interface-reaction controlled diffusion in binary solids with applications to lithiation of silicon in lithium-ion batteries." *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 61.2 (2013): 293-310.
- [13] Toribio, J., et al. "Role of drawing-induced residual stresses and strains in the hydrogen embrittlement susceptibility of prestressing steels." *Corrosion Science* 53.10 (2011): 3346-3355.

- [14] Wu, Chien H. "The role of Eshelby stress in composition-generated and stress-assisted diffusion." *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 49.8 (2001): 1771-1794.
- [15] Haftbaradaran, Hamed, et al. "Continuum and atomistic models of strongly coupled diffusion, stress, and solute concentration." *Journal of Power Sources* 196.1 (2011): 361-370.
- [16] Paul, Aloke, et al. *Thermodynamics, diffusion and the Kirkendall effect in solids*. Heidelberg: Springer, 2014.
- [17] Knyazeva A.G.: Model of medium with diffusion and internal surfaces and some applied problems. *Mater. Phys. Mech.*, 2004, V. 7, No1, P.29-36
- [18] Freidin, A.B., Vilchevskaya, E. N., Korolev, I. K.: Stress-assist chemical reactions front propagation in deformable solids. *International Journal of Engineering Science*, 83 (2014), pp. 57-75.
- [19] Prigogine, I., Defay, R.: *Chemical thermodynamics*. London: Longmans, Green, 1954.
- [20] B.E.Deal, A.S. Grove: General relationship for the thermal oxidation of Silicon. *Journal of Applied Physics*, vol.36(12), December 1965.
- [21] Ming-Tzer Lin.: *Stress effects and oxidant diffusion in the planar oxidation*. (1999). Thesis and Dissertation, Lehigh University. Paper 594
- [22] Shewmon, Paul. "Diffusion in solids." *The Minerals, Metals & Materials Society, Diffusion in Solids*. Second Edition. 1989, (1989): 246.
- [23] Freidin, A., Morozov, N., Petrenko, S., Vilchevskaya, E.: Chemical reactions in spherically symmetric problems of mechanochemistry. *Acta Mech.* 227 (1), 43-56 (2016)