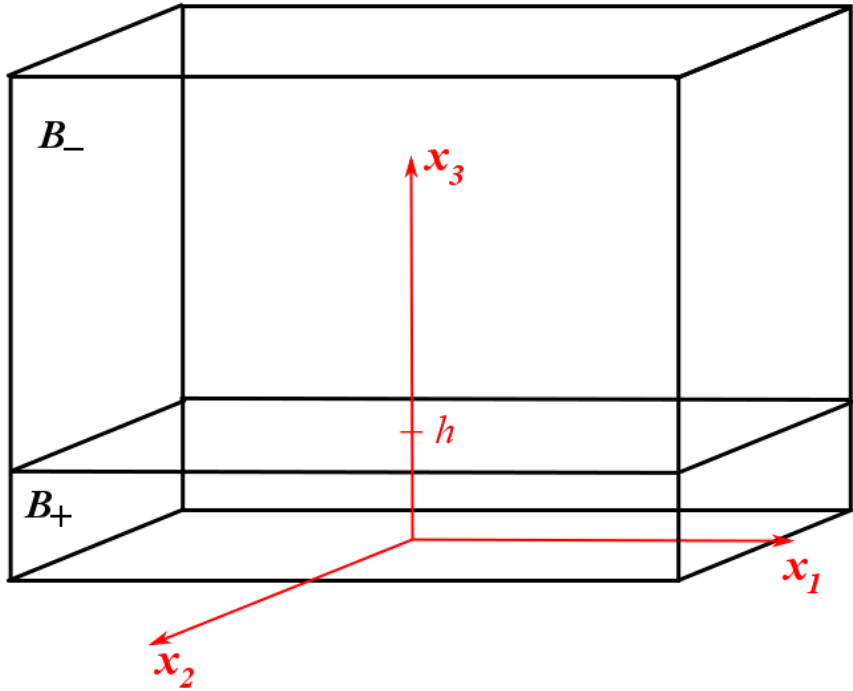


*Кинетика фронта химической
реакции в
трехмерных задачах
механохимии*

Григорьева Полина

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Вильчевская Елена Никитична

Постановка задачи



Трёхмерный прямоугольный блок:

$$x_1 \in [-l_1, l_1], \quad x_2 \in [-l_2, l_2], \quad x_3 \in [0, H]$$

Фронт химической реакции – плоскость $x_3 = h$

Концентрация газовой компоненты в твердом веществе B_+ : $c = c(x_3)$

Нормальная компонента тензора химического сродства

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

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

$\boldsymbol{\varepsilon}_\pm$ – тензоры деформации,

$c(h)$ – концентрация на фронте реакции, c_* – растворимость газовой компоненты в новом материале B_+

$\boldsymbol{\varepsilon}_{ch} = \varepsilon_{ch} \mathbf{I}$ – тензор химических превращений материала 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 идет, только когда $A_{nn} > 0$. Из уравнения $A_{nn} = 0$ можно найти равновесную концентрацию c_{eq} .

Перепишем A_{nn} вблизи химического равновесия: $A_{nn} = n_* RT \left(\frac{c(h)}{c_{eq}} - 1 \right)$

Тогда формулу для скорости можно переписать следующим образом: $V = \frac{n_- M_-}{\rho_-} k_* n_* (c(h) - c_{eq})$

Задача диффузии

Концентрацию на фронте реакции можно найти из закона Фика:

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

Граничные условия:

$$\begin{aligned} D\nabla \cdot c|_{x_3=0} + \alpha(c_* - c|_{x_3=0}) &= 0, \\ D\nabla \cdot c|_{x_3=h} + n_*^2 k_* (c(h) - c_{eq}) &= 0 \end{aligned}$$

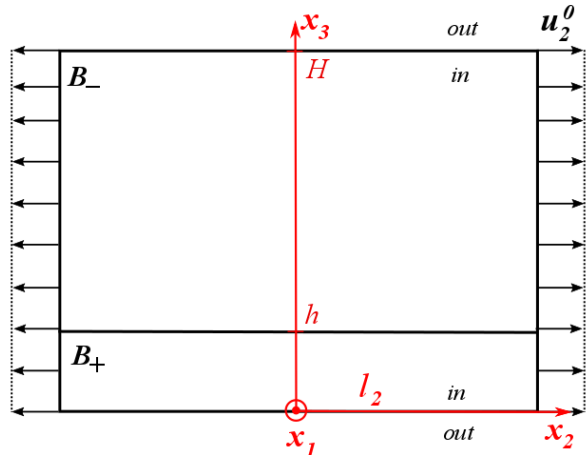
α – скорость растворимости газовой компоненты в материале B_+

Диффузия: а) $D = const$; б) $D = D_0 e^{-pV_d/kT}$,

V_d - объем, приходящийся на ячейку материала B_+

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

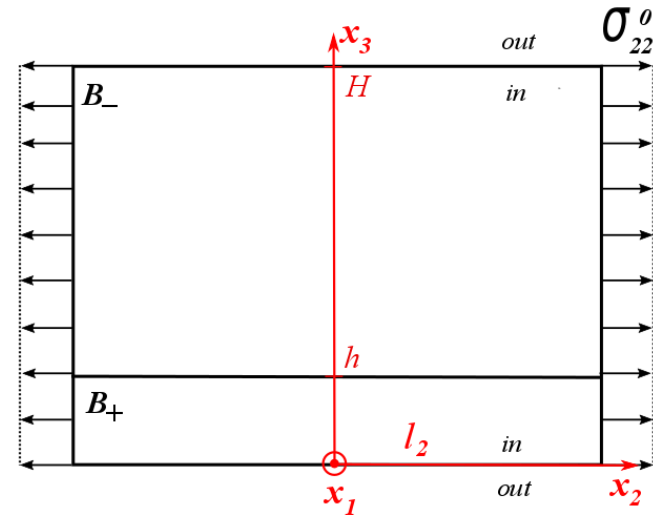
Способы задания внешней нагрузки



$$\varepsilon_{11}^- = \varepsilon_{11}^+ = \varepsilon_{11}^0 = \frac{u_1^0}{l_1}, \quad \varepsilon_{22}^- = \varepsilon_{22}^+ = \varepsilon_{22}^0 = \frac{u_2^0}{l_2}$$

$$\varepsilon_{33}^- = -\frac{\lambda^-}{\lambda^- + 2\mu^-} (\varepsilon_{11}^0 + \varepsilon_{22}^0)$$

$$\varepsilon_{33}^+ = \frac{\frac{2}{3}\mu^+ - k^+}{k^+ + \frac{4}{3}\mu^+} (\varepsilon_{11}^0 + \varepsilon_{22}^0) + \frac{3k^+}{k^+ + \frac{4}{3}\mu^+} \varepsilon_{ch}$$



$$\int_0^H \sigma_{ii}^0 dx_3 = \int_0^h \sigma_{ii}^+ |_{x_i=l_i} dx_3 + \int_h^H \sigma_{ii}^- |_{x_i=l_i} dx_3$$

$$\int_0^H x_3 \sigma_{ii}^0 dx_3 = \int_0^h x_3 \sigma_{ii}^+ |_{x_i=l_i} dx_3 + \int_h^H x_3 \sigma_{ii}^- |_{x_i=l_i} dx_3$$

Выражение для нормальной компоненты тензора химического сродства

$$\frac{n_- M_-}{\rho_-} \left(\gamma(T) + \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}_- : \boldsymbol{\varepsilon}_- - \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}_+ : (\boldsymbol{\varepsilon}_+ - \boldsymbol{\varepsilon}_{ch}) + \boldsymbol{\sigma}_+ : (\boldsymbol{\varepsilon}_+ - \boldsymbol{\varepsilon}_-) \right) + n_* RT \ln \frac{c_{eq}}{c_*} = 0$$

$$\frac{1}{2} (\boldsymbol{\sigma}_- : \boldsymbol{\varepsilon}_- - \boldsymbol{\sigma}_+ : \boldsymbol{\varepsilon}_+ + \boldsymbol{\sigma}_+ : \boldsymbol{\varepsilon}_{ch}) =$$

$$\frac{1}{2} \left[\left(\frac{E_-}{1 - \nu_-^2} - \frac{E_+}{1 - \nu_+^2} \right) \varepsilon_{11}^{0^2} + \left(\frac{E_-}{1 - \nu_-^2} - \frac{E_+}{1 - \nu_+^2} \right) \varepsilon_{22}^{0^2} + \right. \\ \left. 2 \left(\frac{\nu_- E_-}{1 - \nu_-^2} - \frac{\nu_+ E_+}{1 - \nu_+^2} \right) \varepsilon_{11}^0 \varepsilon_{22}^0 + \frac{2E_+}{(1 - \nu_+)} \varepsilon_{ch} (\varepsilon_{11}^0 + \varepsilon_{22}^0) - \frac{2E_+}{(1 - \nu_+)} \varepsilon_{ch}^2 \right]$$

Реакция идет только если $A_{nn} > 0$. Если внешние нагрузки отсутствуют, реакция идет только если:

$$\gamma > \gamma_* = \frac{E_+}{1 - \nu_+} \varepsilon_{ch}^2$$

Решение задачи диффузии

1. Заданы перемещения: $D = D_0 e^{\left(\frac{E_+}{3(1-\nu_+)}(\varepsilon_{11}^0 + \varepsilon_{22}^0 - 2\varepsilon_{ch})\right) V_d / kT}$

В этом случае $\Delta c = 0 \Rightarrow \frac{\partial^2 c}{\partial x_3^2} = 0$, $c = Ax_3 + B$, $V = \frac{n_- M_- n_* k_* D \alpha (c_* - c_{eq})}{\rho_- (D \alpha + n_*^2 k_* \alpha h - D n_*^2 k_*)}$

2. Заданы напряжения:

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

$$\frac{\partial}{\partial x_3} \left(D_0 e^{\tilde{A}x_3 + \tilde{B}} \frac{\partial c}{\partial x_3} \right) = 0 \Rightarrow \frac{d^2 c}{dx_3^2} + \tilde{A} \frac{dc}{dx_3} = 0, \quad c = c_1 e^{-\tilde{A}x_3} + c_2$$

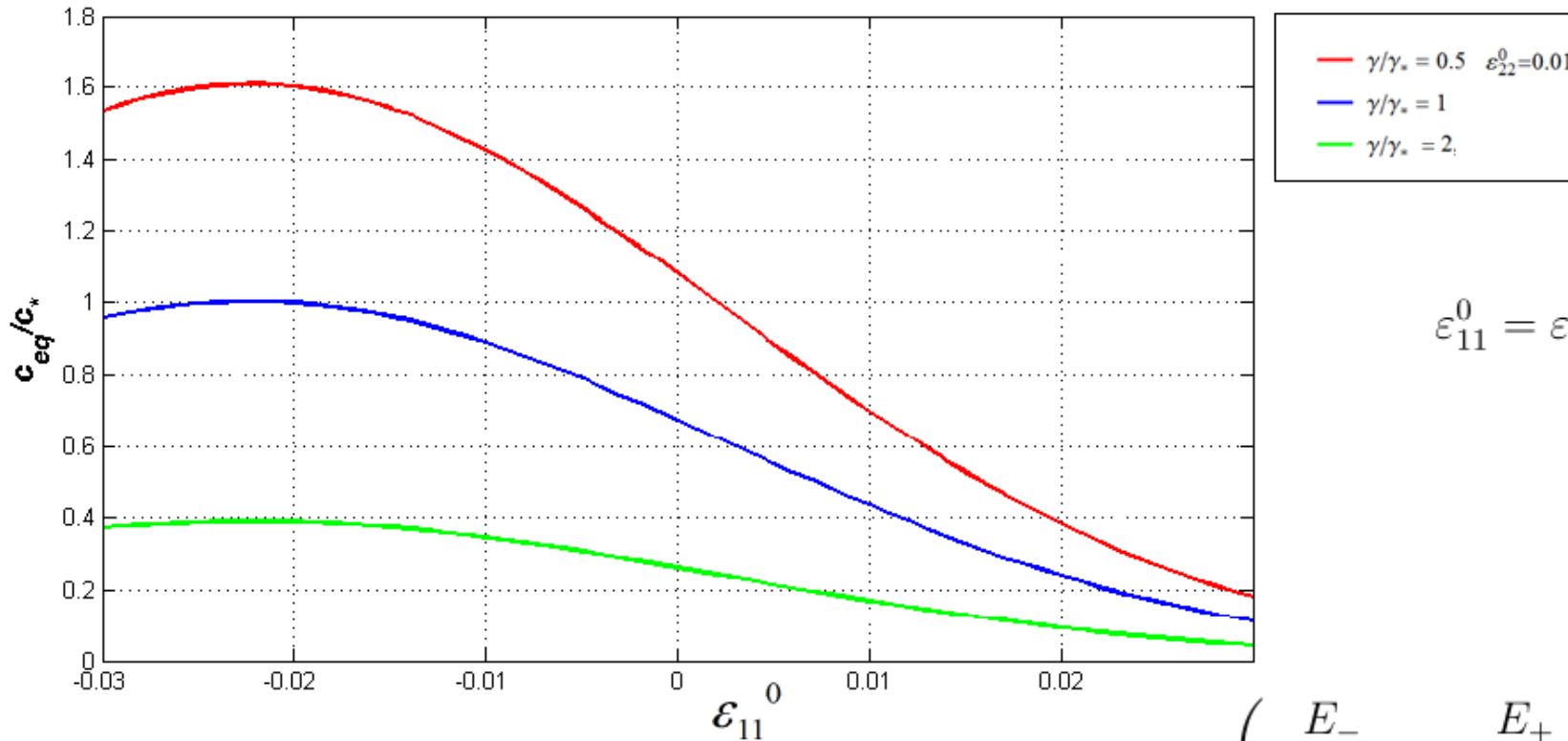
$$V = \frac{n_- M_-}{\rho_-} \frac{D_0 e^{\tilde{B}} \tilde{A} \alpha c_* k_* n_* \left(1 - \frac{c_{eq}}{c_*}\right)}{D_0 e^{\tilde{B}} \tilde{A} (\alpha - n_*^2 k_*) + \alpha n_*^2 k_* (1 - e^{-\tilde{A}h})}$$

Параметры материалов

Параметры	Постоянная B_-	Постоянная B_+
Модули Юнга E , ГПа	163	60
Коэффициенты Пуассона ν	0,23	0,17
Деформации превращений ε_{ch}	-	0,03
Молярная масса M , г/моль	28,1	60,1
Плотность ρ , кг/м ³	2330	2200
Температура T , К		1173
Коэффициент диффузии D_0 , м ² /с		0,183e-7
Кинетическая константа реакции k_* , м/с		0,25e-7
Скорость растворимости молекул газа в новом материале α , м/с		0,028

Заданные перемещения на поверхности тела

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

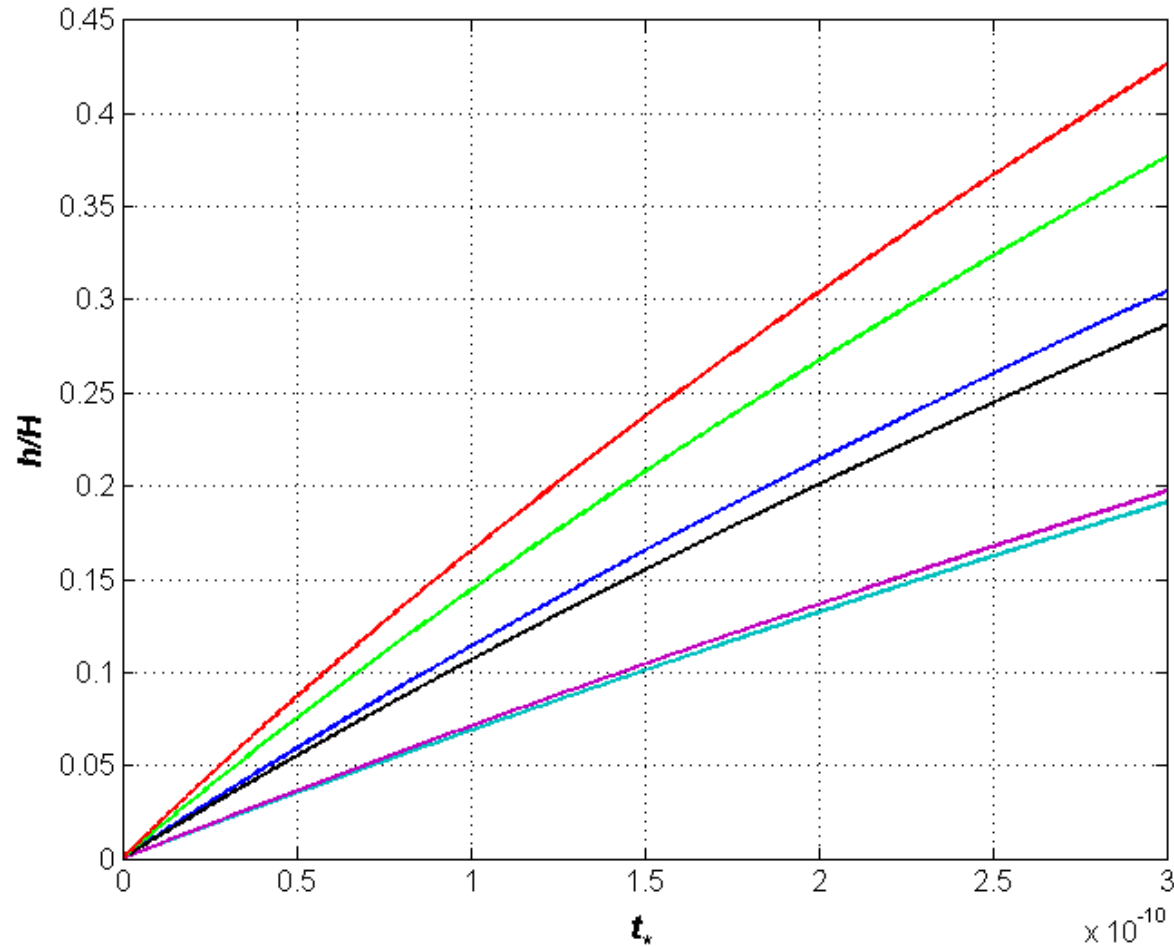


$$\varepsilon_{11}^0 = \varepsilon_{22}^0 = -\varepsilon_{ch} \left(\frac{(1 - \nu_+)E_-}{(1 - \nu_-)E_+} - 1 \right)^{-1}$$

$$\left(\frac{E_-}{1 - \nu_-^2} - \frac{E_+}{1 - \nu_+^2} \right) \varepsilon_{11}^{0^2} + \left(\frac{E_-}{1 - \nu_-^2} - \frac{E_+}{1 - \nu_+^2} \right) \varepsilon_{22}^{0^2} + 2 \left(\frac{\nu_- E_-}{1 - \nu_-^2} - \frac{\nu_+ E_+}{1 - \nu_+^2} \right) \varepsilon_{11}^0 \varepsilon_{22}^0 + \frac{2E_+}{(1 - \nu_+)} \varepsilon_{ch} (\varepsilon_{11}^0 + \varepsilon_{22}^0) = 0$$

Кинетика фронта реакции

$D=const$

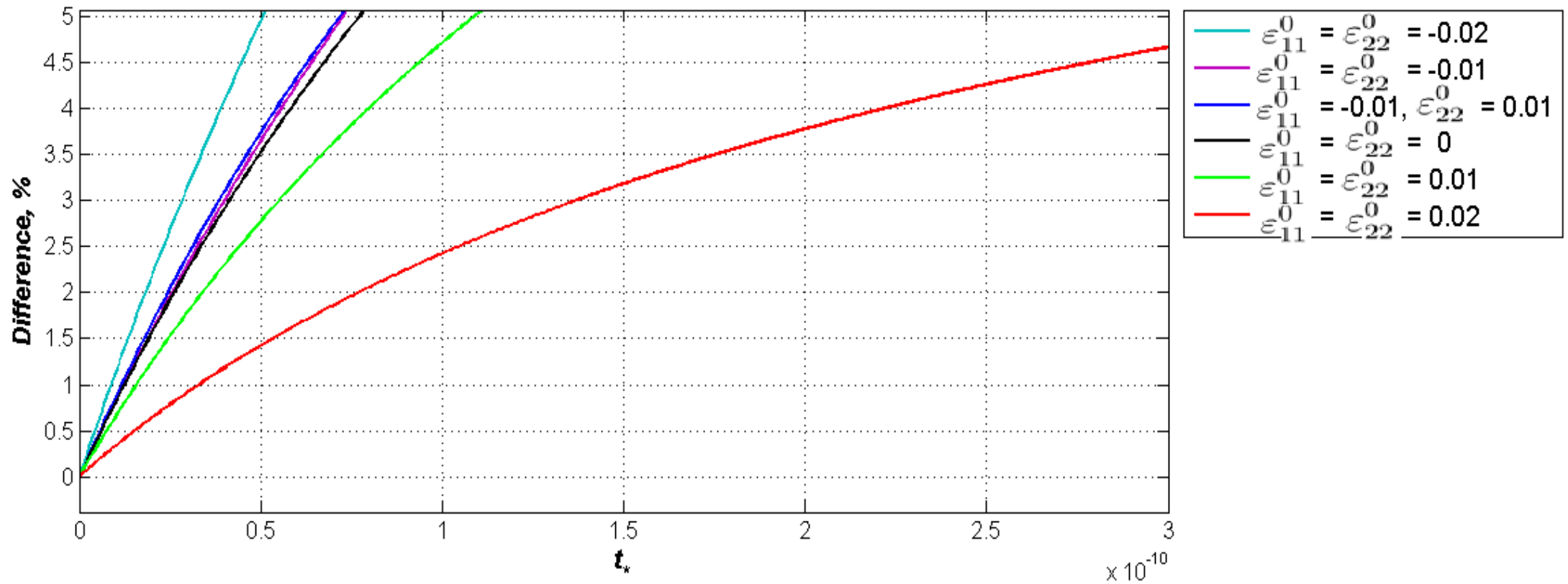


—	$\epsilon_{11}^0 = \epsilon_{22}^0 = -0.02$
—	$\epsilon_{11}^0 = \epsilon_{22}^0 = -0.01$
—	$\epsilon_{11}^0 = -0.01, \epsilon_{22}^0 = 0.01$
—	$\epsilon_{11}^0 = \epsilon_{22}^0 = 0$
—	$\epsilon_{11}^0 = \epsilon_{22}^0 = 0.01$
—	$\epsilon_{11}^0 = \epsilon_{22}^0 = 0.02$

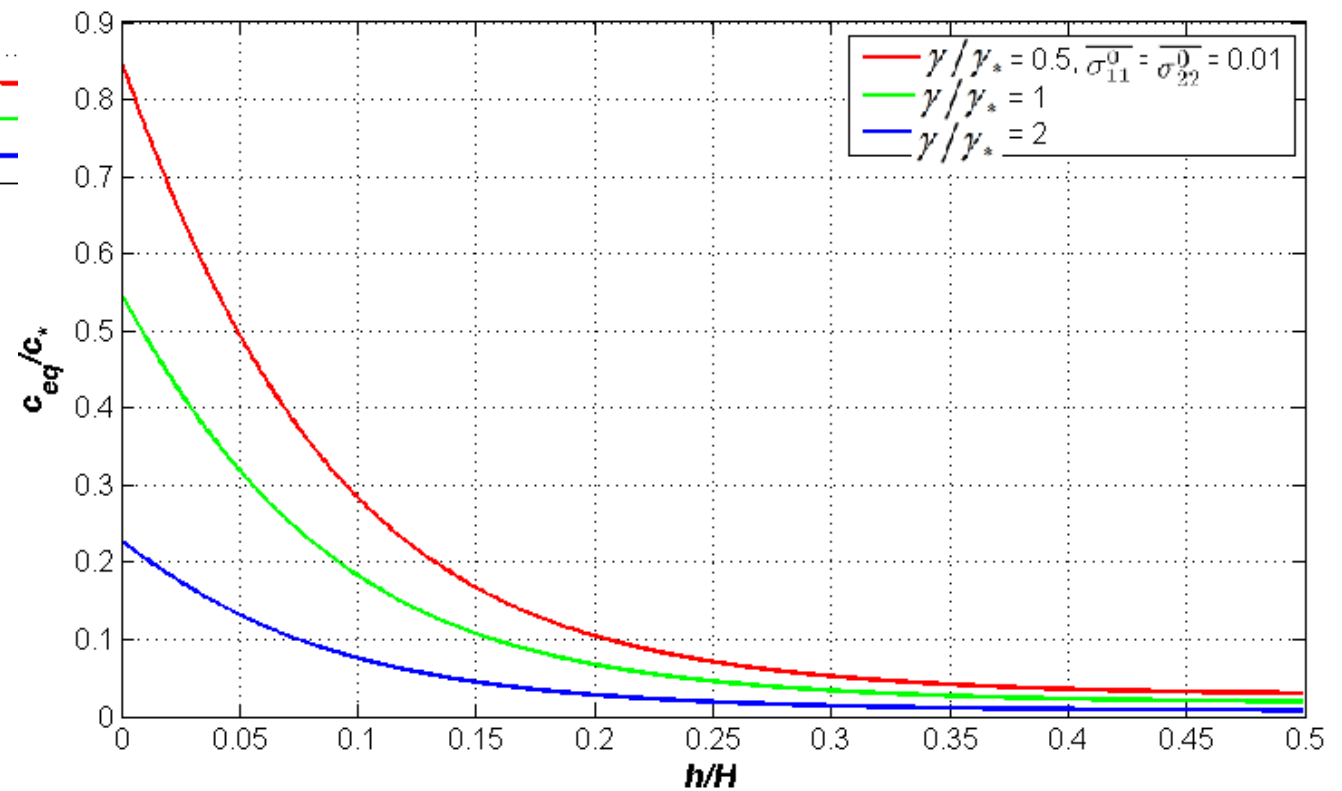
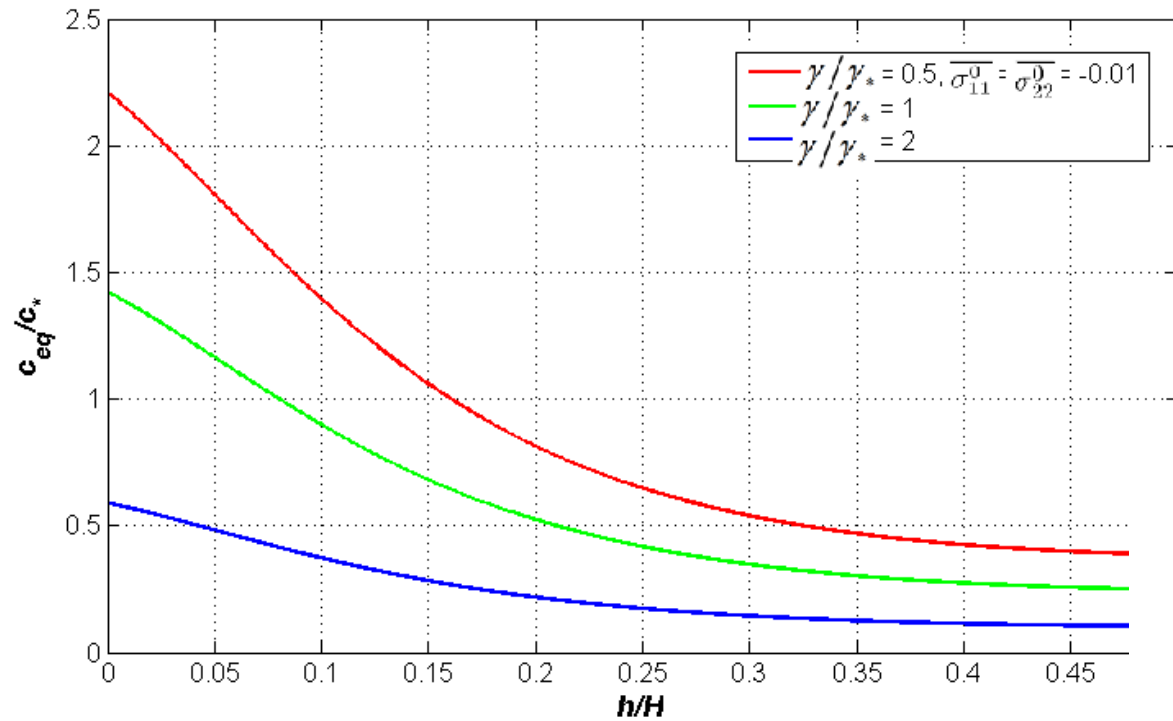
$$t_* = \frac{\rho_H}{n_M n_* k_* D_0 \alpha c_*} t$$

Учет зависимости переменного коэффициента диффузии

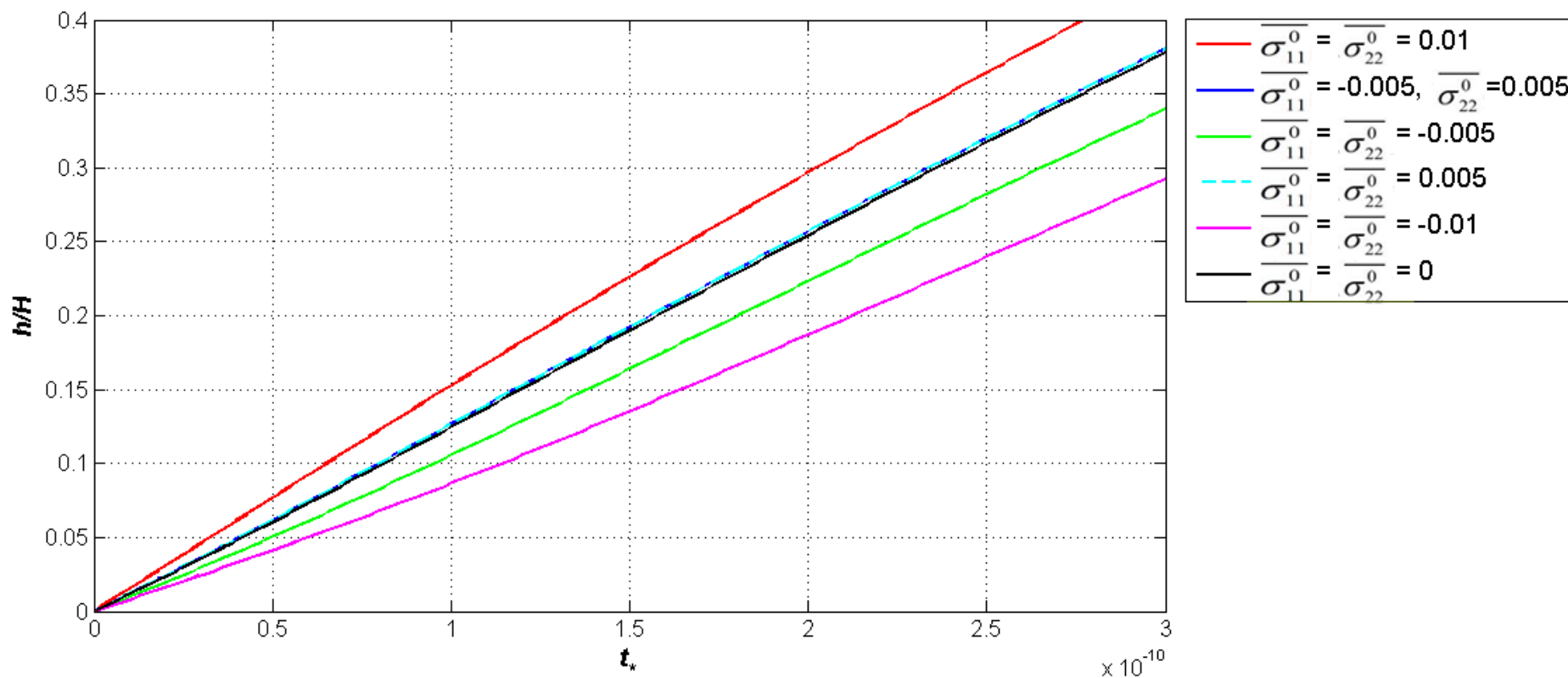
$$\xi = h/H. \text{ Difference} = \frac{\xi(D) - \xi(D_0)}{\xi(D_0)}$$



Заданные усилия на поверхности тела



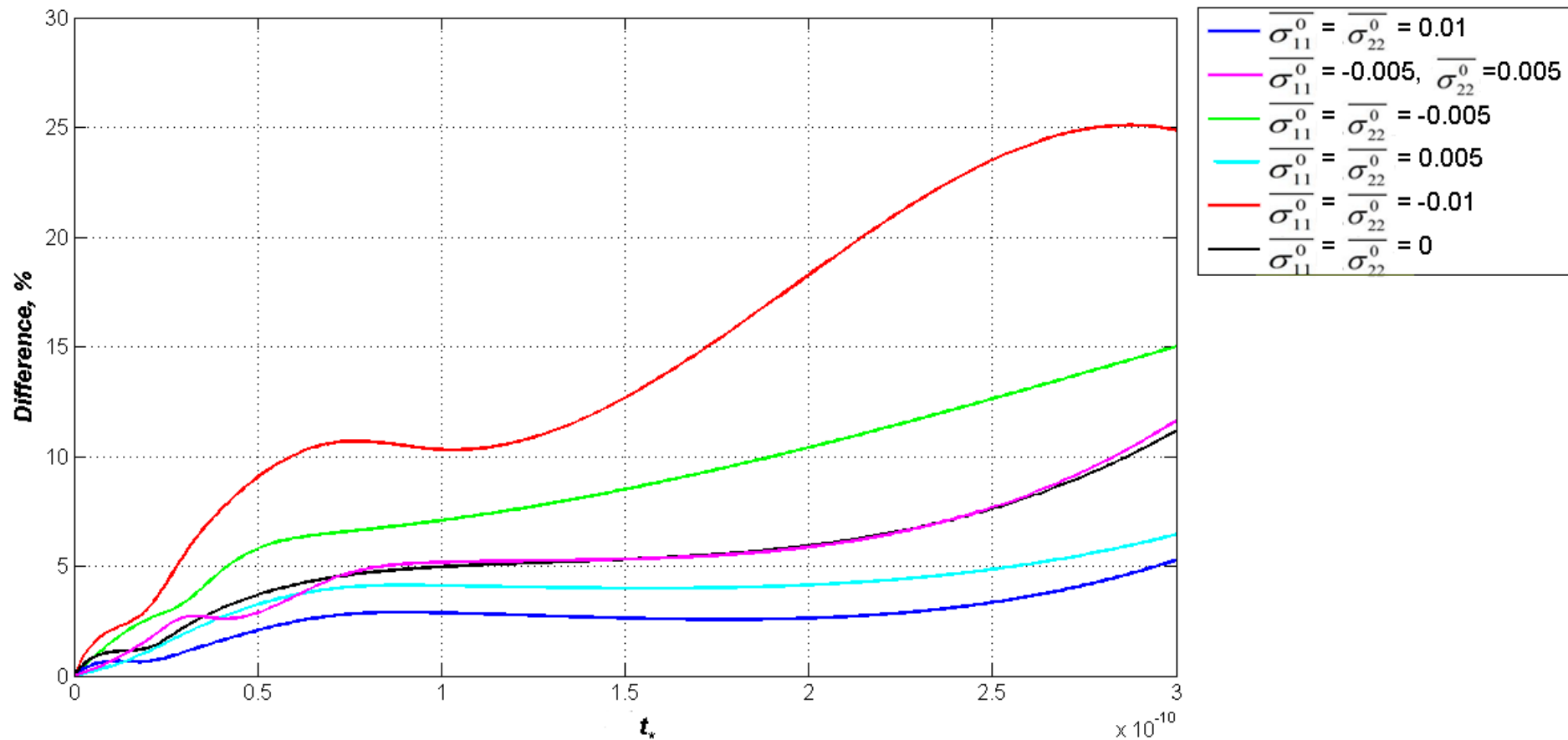
Кинетика фронта



Жирные линии - D зависит от напряжений

Тонкие линии - $D = const$

Учет зависимости переменного коэффициента диффузии



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 коэффициентом диффузии и зависящим от внешних нагрузок. Были получены внешние нагрузки, при которых необходимо учитывать зависимость диффузии от механических нагрузок.