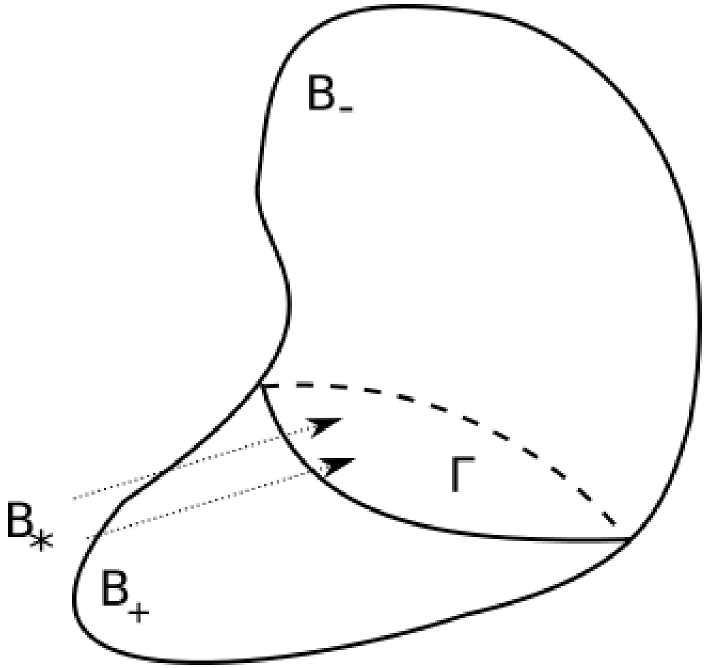
Решение связанных краевых задач механохимии

ГРИГОРЬЕВА ПОЛИНА

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: К.Ф.-М.Н. ВИЛЬЧЕВСКАЯ Е.Н.

Постановка задачи



$$n_{-}B_{-} + n_{*}B_{*} \rightarrow n_{+}B_{+}$$

- Химическая реакция локализована на фронте реакции, который разделяет две твердых компоненты
- Весь газ, диффундирующий к фронту реакции через B+ , расходуется в результате реакции
- Температура постоянна и является параметром модели

$$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$$

Способы учета механических напряжений

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

ω – скорость химической реакции

k_*– константа скорости химической реакции

A – химическое сродство

T – температура, R – универсальная газовая постоянная

c – молярная концентрация газовой составляющей

Концентрация находится из закона Фика: $\nabla \cdot (D \nabla c) = \dfrac{dc}{dt}$

Тензор химического сродства

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

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

$c(\Gamma)$ – концентрация газовой компоненты на фронте реакции Г

c_* – растворимость газовой компоненты в материале B_+

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

$\gamma(T)$ – отсчетный уровень химической энергии, при постоянной температуре постоянен

M_- и ρ_- – молярная масса и плотность материала B_-

Скорость распространения фронта химической реакции:

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

c_{eq} – равновесная концентрация газа, при которой скорость прямой реакции равно скорости обратной, $A_{nn} = 0$

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.

Задача диффузии

$\nabla \cdot (D\nabla c) = 0$ – закон Фика

Граничные условия:

$$D\nabla \cdot c|_{\Gamma} + \alpha(c_* - c|_{\Omega}) = 0,$$
$$D\nabla \cdot c|_{\Gamma} + {n_*}^2 k_*(c(\Gamma) - c_{eq}) = 0$$

α – скорость растворимости газовой компоненты в B_+, Ω – внешняя поверхность тела

Различные коэффициенты диффузии:

- $D = const$
- $D = D_0 e^{-pV_d/kT}$, V_d – объем одной ячейки B_+, $p = -\frac{1}{3} tr\boldsymbol{\sigma}^+$

Sutardja P., Oldham W.: Modeling of stress effects in silicon oxidation. IEEE Transactions on Electron Device, 36(11), 1989, pp. 2415-2421.

$$\begin{cases} (\lambda+\mu)\nabla\nabla u_s + \mu\Delta u_s + f_{s,g} = 0 \\ -\dfrac{RT}{M_g}\nabla\rho_g - f_{s,g} = 0 \\ \nabla\left(\rho_g V_g\right) = 0 \end{cases}$$

Считаем, что задача квазистатическая, $\dot{\rho_g} = 0; \dot{V}_{g,s} = 0$

Диффузионный поток частиц газа распространяется только в направлении x_i

$f_{s,g} = \rho_g a\left(V_s - V_g\right)$ – сила взаимодействия, где a – коэффициент вязкого трения

Поток $j = \rho_g\left(V_g - V_s\right)$ из решения системы равен $j = \frac{\lambda+2\mu}{a}c_1 e^{-c_2 x_i}$, $c_{1,2} = const$

Концентрация $c_g = \frac{\rho_g}{M_g}; \nabla c_g = \frac{\lambda+2\mu}{RT}c_1 e^{-c_2 x_i}$. Тогда $j = \frac{RT}{a}\nabla c_g$, и закон Фика:

$$\nabla\cdot j = 0 \leftrightarrow \nabla\cdot(D\nabla c) = 0; \text{ где } D = \frac{RT}{a}$$

Модель тензодиффузии: $D_{ij} = D_0\left(1 + \beta(tr\boldsymbol{\varepsilon}^+ - \varepsilon_{ii})\right)$

β – некий параметр

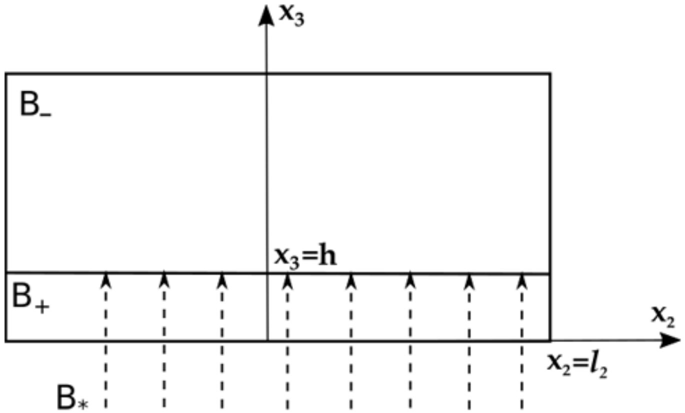
Из сравнения с эмпирическим коэффициентом $\beta_* = \frac{V_d E_+}{3(1-2\nu_+)Tk}$

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, K	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	

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
B.E.Deal, A.S. Grove: General relationship for the thermal oxisation of Silicon. Journal of Applied Physics, vol.36(12), December 1965

Прямоугольное тело



Реакция идет, если $\gamma > \gamma_* = \dfrac{E_+}{1-\nu_+}\varepsilon_{ch}^2$

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

Уравнение Фика: $\dfrac{\partial}{\partial x_3}\left(D\dfrac{\partial c}{\partial x_3}\right) = 0$

<u>Заданные перемещения</u>: $\varepsilon_{11} = const, \varepsilon_{22} = \mathrm{const}$

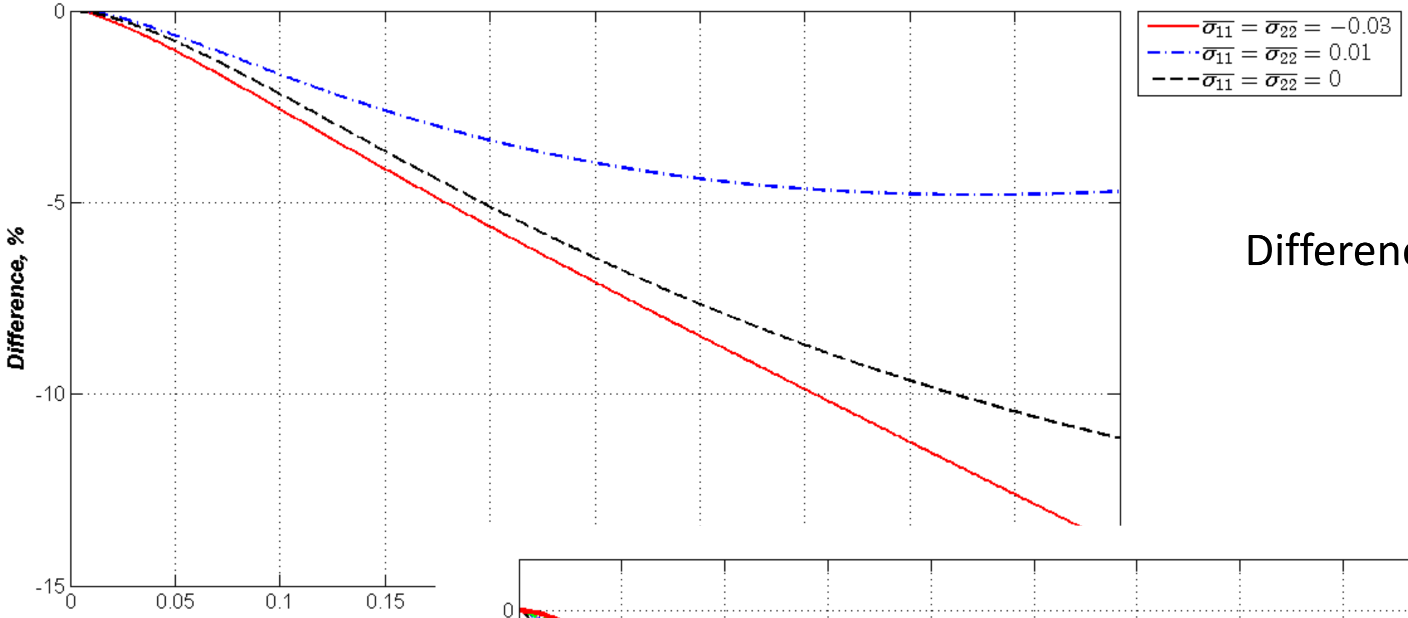
Скорость роста превращенного слоя $\dfrac{d\xi}{dt_*} = \dfrac{1-c_{eq}/c_*}{1+\kappa_1\xi+\kappa_2}$

<u>Заданные усилия</u>: $\varepsilon = Ax_3 + B$

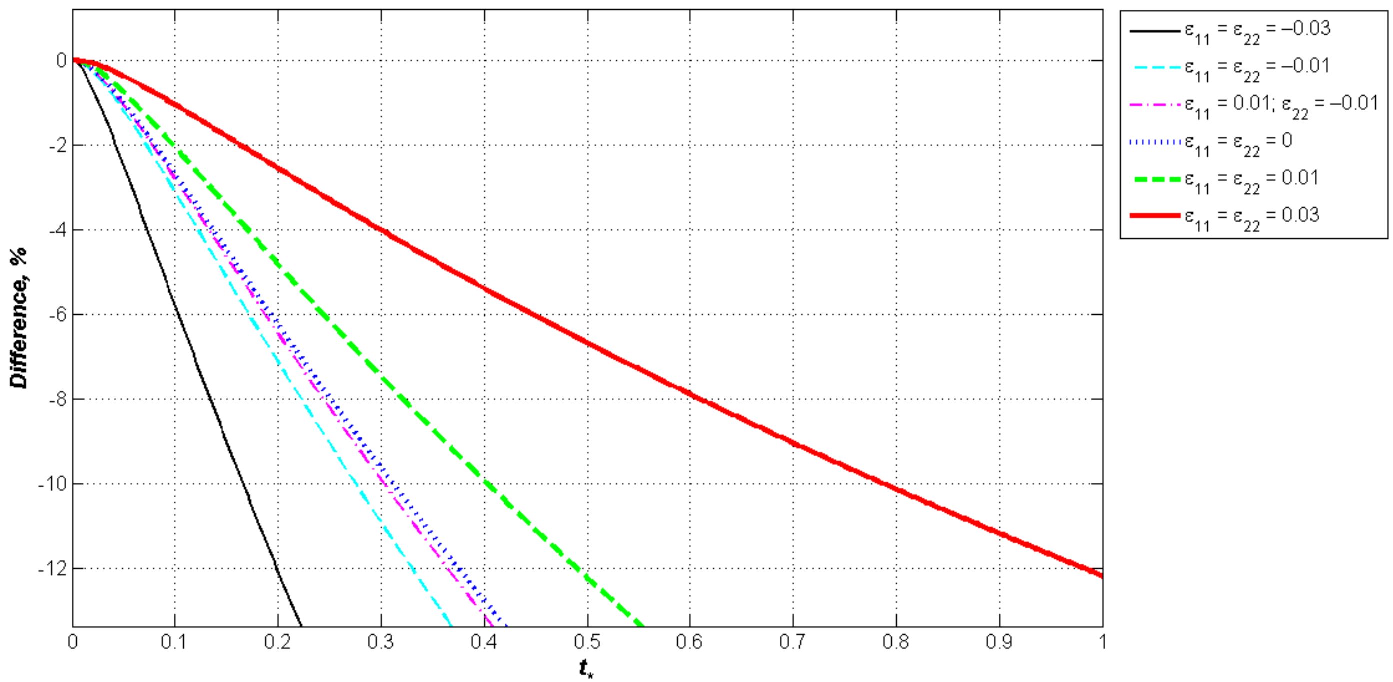
Скорость роста превращенного слоя в случае переменного коэффициента диффузии

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

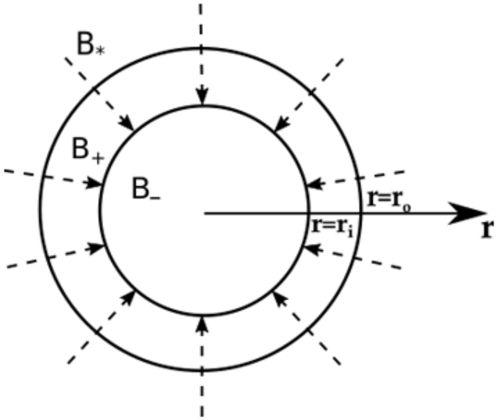
$$\xi = \frac{h}{H},\ t_* = \frac{n_- M_- n_* k_* c_*}{H\rho_-}t,\ \kappa_1 = \frac{{n_*}^2 kH}{D_0},\ \kappa_2 = \frac{{n_*}^2 k}{\alpha}, \tilde{A} = f(A), \tilde{B} = f(B)$$



$$\text{Difference} = \frac{\xi(D) - \xi(D_0)}{0.5}$$



Сферическое тело



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

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

$$A_- = \frac{(\lambda_+ + 2\mu_+)\dfrac{3u_0}{r_o} - 3k_+\left(1 - \tilde{\xi}^3\right)\varepsilon_{ch}}{3k_- + 4\mu_+ + 3(k_+ - k_-)\tilde{\xi}^3}$$ в случае заданных перемещений

$$A_- = \frac{(\lambda_+ + 2\mu_+)\sigma_0 + 4k_+\mu_+\left(1 - \tilde{\xi}^3\right)\varepsilon_{ch}}{k_+(3k_- + 4\mu_+) - 4\mu_+(k_+ - k_-)\tilde{\xi}^3}$$ в случае заданных напряжений

$$\tilde{\xi} = \frac{r_i}{r_o}$$

Задача диффузии

$$D\frac{d^2c}{d\zeta^2} + \left(\frac{dD}{d\zeta} + \frac{2}{\zeta}D\right)\frac{dc}{d\zeta} = 0 \quad \text{где} \quad \zeta = \frac{r}{r_o}$$

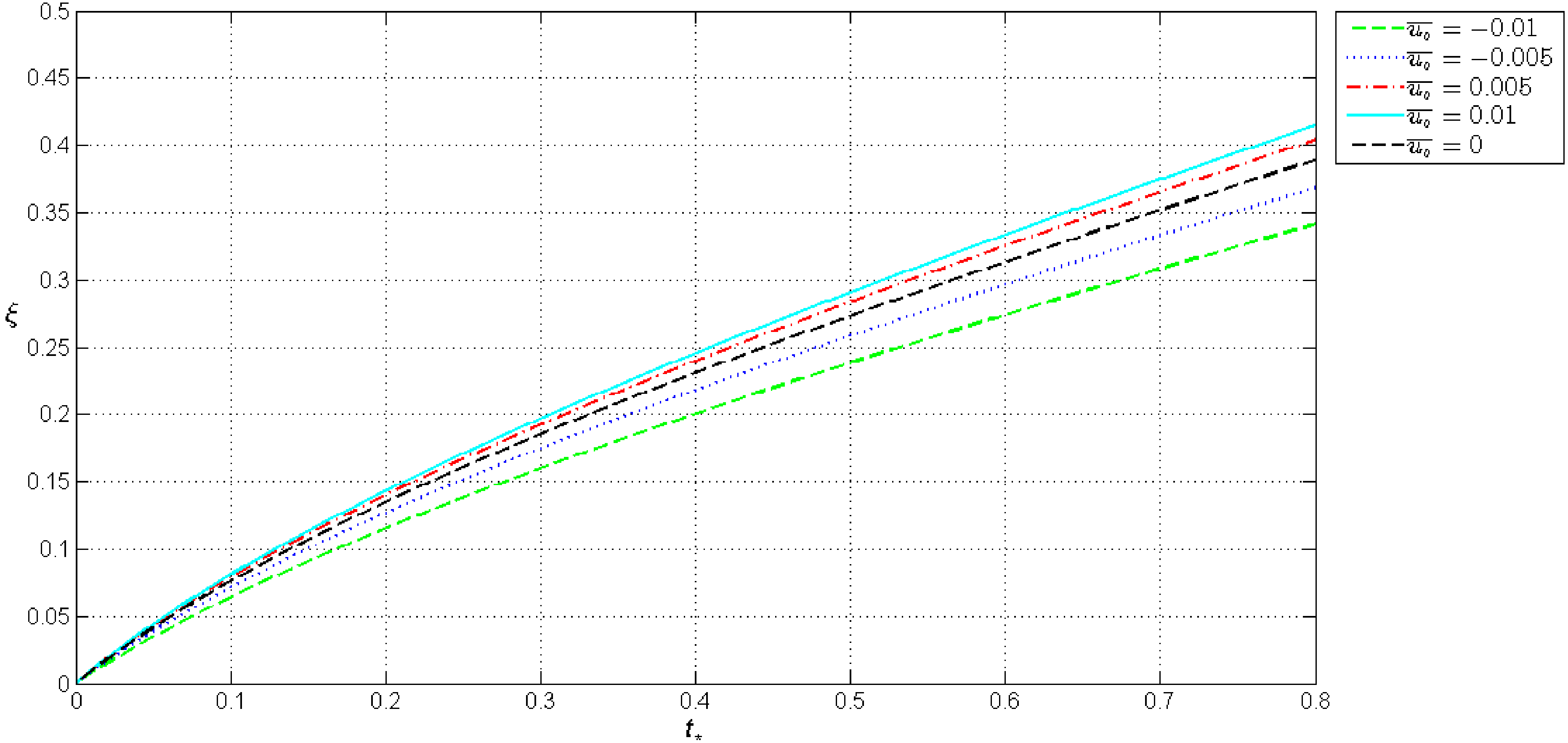
- Так как $tr\sigma^+ = \sigma_r^+ + \sigma_\varphi^+ + \sigma_\vartheta^+ = 3k_+(A_+ - \varepsilon_{ch})$ не зависит от ζ, то и при $D = const$, и при $D = D_0 e^{-pV_d/kT}$ решение будет иметь одинаковый вид. Скорость роста превращенного слоя

$$\frac{d\xi}{dt_*} = \frac{1 - c_{eq}/c_*}{1 + \kappa_1\tilde{\xi} - \kappa_1\tilde{\xi}^2 + \kappa_2\tilde{\xi}^2}$$

- $D = D_0(1 + \beta(\varepsilon_{\varphi\varphi}^+ + \varepsilon_{\theta\theta}^+))$. В этом случае $\varepsilon_{\varphi\varphi}^+ = \varepsilon_{\theta\theta}^+ = A_+ + \dfrac{(A_- - A_+)\xi^3}{\zeta^3}$ Скорость роста превращенного слоя

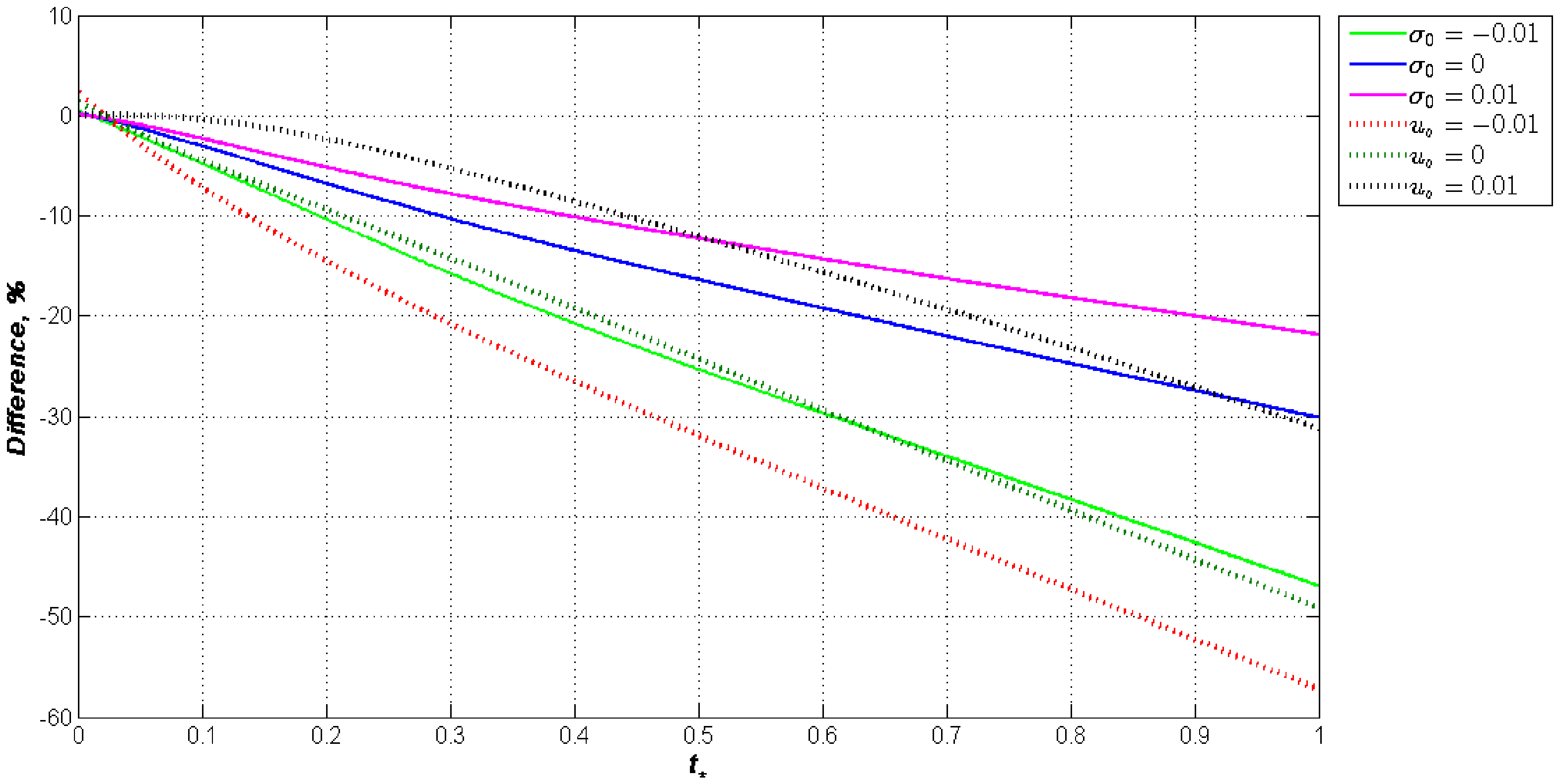
$$\frac{d\xi}{dt_*} = \frac{(1 + 2A_-\beta)(1 - c_{eq}/c_*)}{(1 + 2A_-\beta)(1 + \kappa_2\tilde{\xi}^2) + \kappa_1\tilde{\xi} - \kappa_1\tilde{\xi}^2}$$

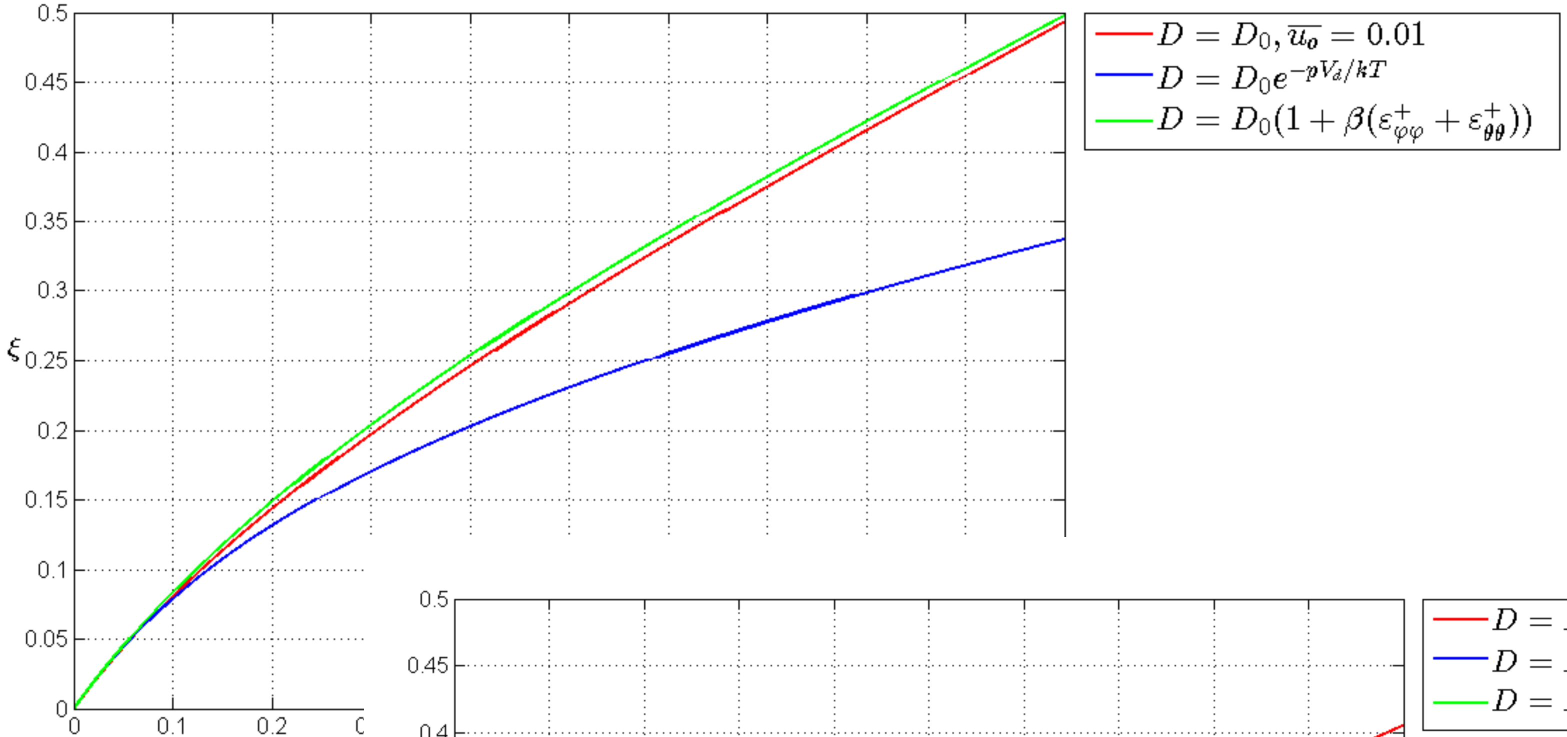
$$\tilde{\xi} = r_i/r_o\,, \xi = 1 - \tilde{\xi}, t_* = \frac{n_-k_*n_*M_-c_*}{r_o\rho_-}t, \kappa_1 = \frac{n_*^2k_*r_o}{D_0}, \kappa_2 = \frac{n_*^2k_*}{\alpha}$$



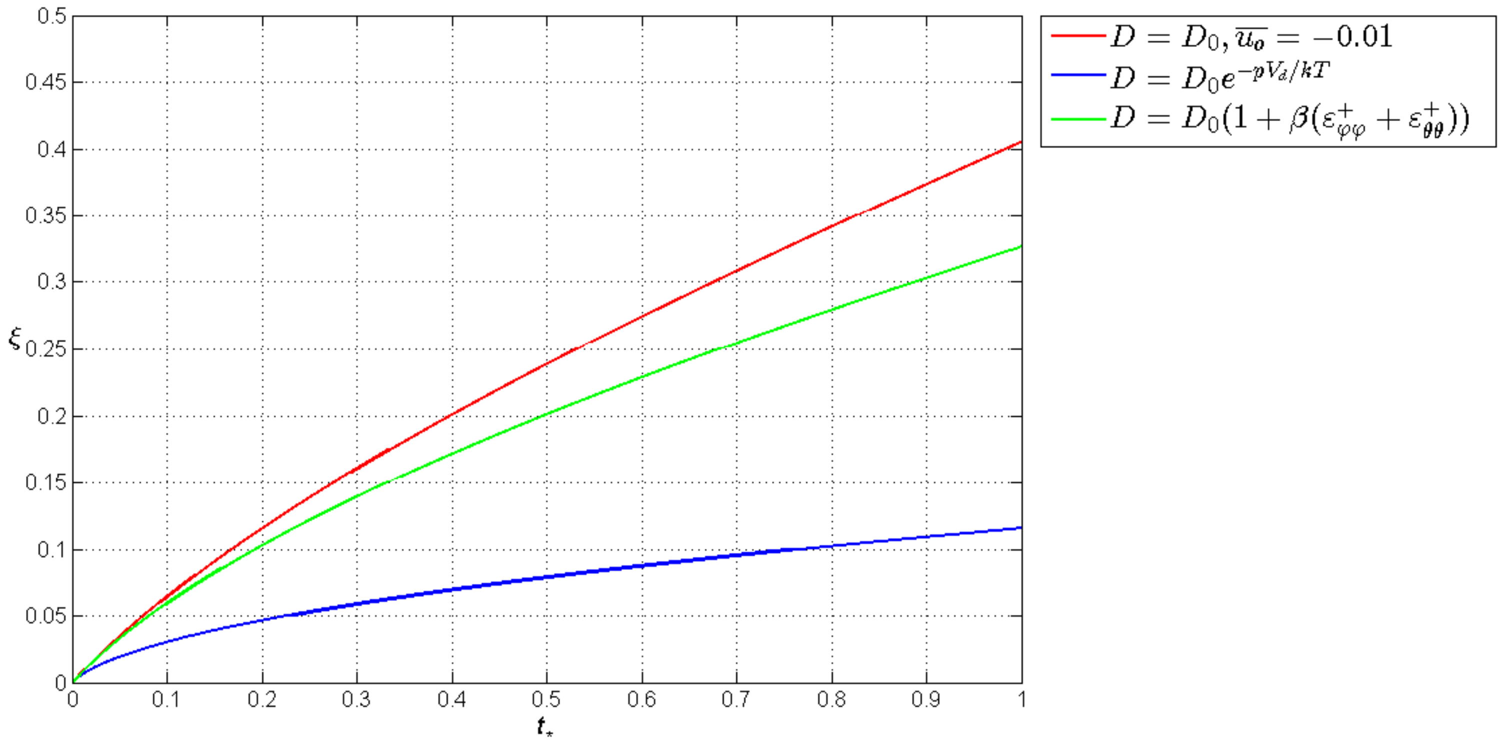
Кинетика роста превращенного слоя для заданных перемещений, $\overline{u_0} = u_0/r_o$, коэффициент диффузии постоянный

$$\text{Difference} = \frac{\xi(D) - \xi(D_0)}{0.5}$$

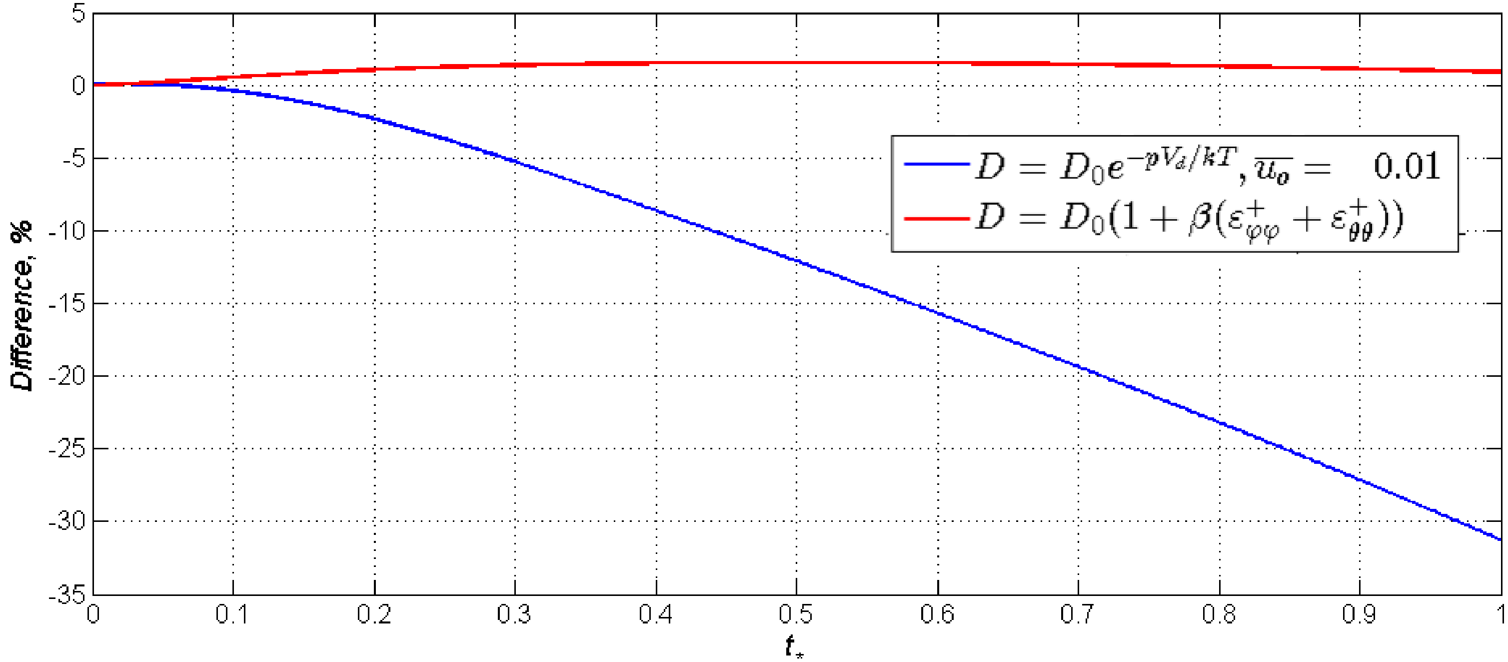


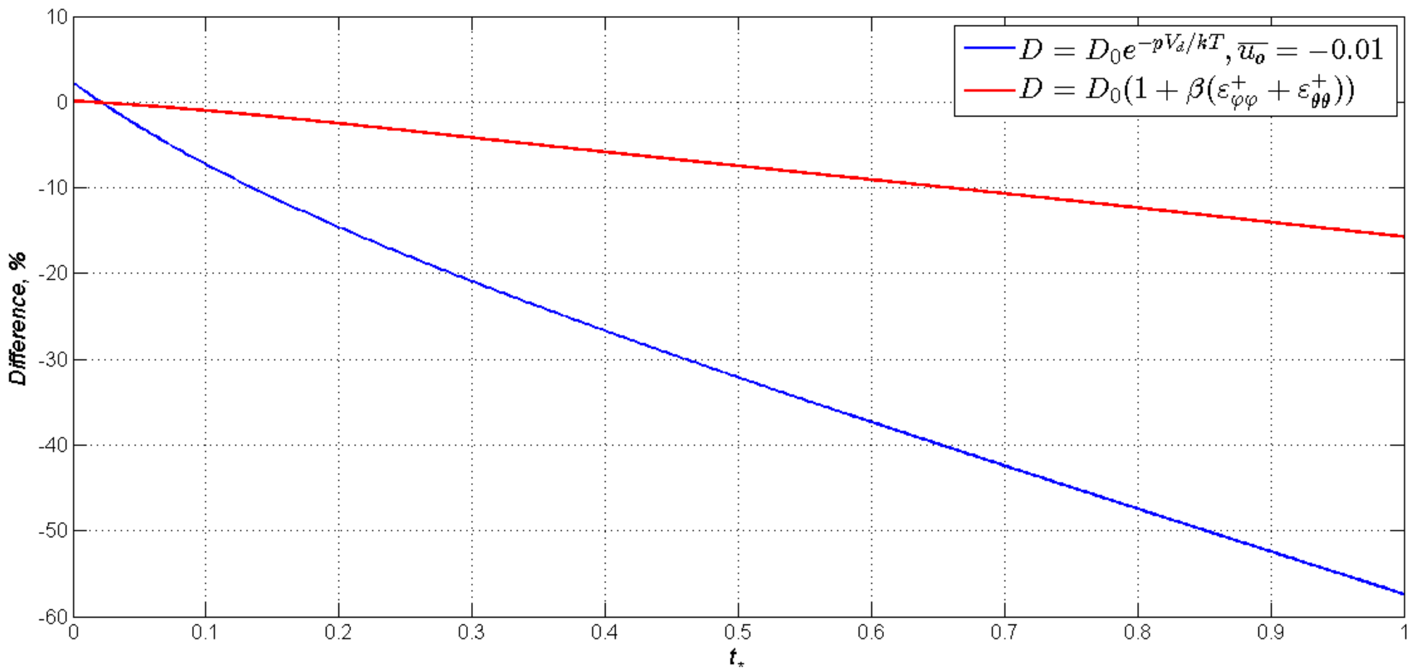


$D = D_0, \overline{u_o} = 0.01$
$D = D_0 e^{-pV_d/kT}$
$D = D_0(1 + \beta(\varepsilon^+_{\varphi\varphi} + \varepsilon^+_{\theta\theta}))$
ξ
0.5
0.45
0.4
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0
0.1
0.2



$D = D_0, \overline{u_o} = -0.01$
$D = D_0 e^{-pV_d/kT}$
$D = D_0(1 + \beta(\varepsilon^+_{\varphi\varphi} + \varepsilon^+_{\theta\theta}))$
ξ
t_*
0.5
0.45
0.4
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1


Difference, %
t_*
$D = D_0 e^{-pV_d/kT}, \overline{u_o} = 0.01$
$D = D_0(1+\beta(\varepsilon^+_{\varphi\varphi}+\varepsilon^+_{\theta\theta}))$


Difference, %
t_*
$D = D_0 e^{-pV_d/kT}, \overline{u_o} = -0.01$
$D = D_0(1+\beta(\varepsilon^+_{\varphi\varphi}+\varepsilon^+_{\theta\theta}))$

Результаты

- Исследовано влияние выбора модели диффузии под напряжением на распространение фронта химической реакции. Для вычисления скорости реакции использована модель тензорного химического сродства и различные зависимости коэффициента диффузии от механических напряжений.

- Получены и исследованы аналитические решения простейших краевых задач описания распространения фронта химической реакции в твердых телах.

- Вне зависимости от формы тела и типа приложенных механических нагрузок получено, что при использовании модели тензодиффузии, разницей с решением, полученным при постоянной константе диффузии, можно пренебречь.