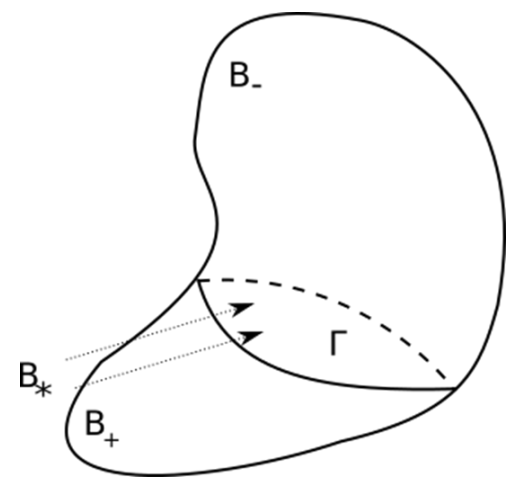


Решение связанных краевых задач механохимии

П. М. Григорьева, выпуск 2017 года
научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент каф. ТМ Е.Н. Вильчевская

Цели исследования:

- Исследовать зависимость влияния модели диффузии под напряжением на распространение фронта химической реакции в твердом теле
- Оценить диапазон внешних механических нагрузок, при которых зависимостью коэффициента диффузии от напряжений можно пренебречь



- Химическая реакция локализована на фронте реакции, который разделяет две твердые компоненты
- Весь газ, диффундирующий к фронту реакции через B_+ , расходуется в результате реакции
- Температура постоянна и является параметром модели
- Примером реакции является окисление кремния $Si + O_2 \rightarrow SiO_2$

Способы учета влияния механического напряжения на скорость распространения фронта химической реакции:

$$\omega = kc \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \right\} \quad \text{Здесь } \omega \text{ — скорость химической реакции, } k \text{ — константа скорости химической реакции, } A \text{ — химическое сродство, } R \text{ — универсальная газовая постоянная, } T \text{ — температура, } c \text{ — концентрация газовой составляющей на фронте химической реакции.}$$

Влияние механических нагрузок может быть учтено через константу скорости химической реакции или через химическое сродство. Кроме того, механические нагрузки могут оказывать влияние на процесс диффузии и таким образом менять концентрацию газовой составляющей.

Нормальная компонента тензора химического сродства в случае линейно-упругих твердых компонентов реакции:

$$A_{nm} = \frac{n_- M_-}{\rho_-} (\gamma(T) + \frac{1}{2} \sigma_- : \epsilon_- - \frac{1}{2} \sigma_+ : (\epsilon_+ - \epsilon_{ch}) + \sigma_+ : (\epsilon_+ - \epsilon_-)) + n_+ RT \ln \frac{c(\Gamma)}{c_*}$$

$\sigma_- = C_- : \epsilon_-$ и $\sigma_+ = C_+ : (\epsilon_+ - \epsilon_{ch})$ - тензора напряжений Коши, $\epsilon_{ch} = \epsilon_{ch}^I$ - тензор химических превращений, $c(\Gamma)$ - концентрация газовой компоненты на фронте реакции Γ , c_* - растворимость газовой компоненты в материале B_+ , $\gamma(T)$ - отсчетный уровень химических энергий, параметр модели.

Введем c_{eq} - равновесную концентрацию, при которой скорость прямой химической реакции равна скорости обратной химической реакции.

Скорость распространения фронта химической реакции: $V = \frac{n_- M_-}{\rho_-} k_* n_+ (c(\Gamma) - c_{eq})$

Концентрация газа на фронте реакции $c(\Gamma)$ находится из задачи диффузии.

Задача диффузии: стационарный случай. Закон Фика: $\nabla \cdot (D \nabla c) = 0$

Граничные условия следуют из баланса масс на внешней поверхности тела и на фронте химической реакции:

$$\begin{aligned} D \nabla \cdot c|_{\Gamma} + \alpha (c_* - c|_{\Omega}) &= 0, & \text{Здесь } \alpha \text{ — скорость растворимости газовой компоненты в } B_+, \Omega \text{ — внешняя поверхность тела} \\ D \nabla \cdot c|_{\Gamma} + n_*^2 k_* (c(\Gamma) - c_{eq}) &= 0 \end{aligned}$$

Зависимость коэффициента диффузии D от механических нагрузок.

Эмпирическая зависимость от напряжений:

$$D = D_0 e^{-pV_d/kT} \quad \text{— здесь } V_d \text{ — объем, приходящийся на одну ячейку материала, } k \text{ — постоянная Больцмана, } p = -\frac{1}{3} tr \sigma^+$$

Модель тензодиффузии:

$$\begin{cases} (\lambda + \mu) \nabla \nabla u_s + \mu \Delta u_s + f_{s,g} = 0 & \text{Считаем задачу квазистатической, } f_{s,g} = \rho_g a (V_s - V_g) \text{ — сила взаимодействия, } a \text{ — коэффициент вязкого трения. Считаем, что поток диффузии распространяется вдоль одной оси } i. \\ -\frac{RT}{M_g} \nabla \rho_g - f_{s,g} = 0 & \text{Из решения системы поток диффузии равен } j = \frac{\lambda + 2\mu}{\alpha} c_1 e^{-c_2 x_i}, \text{ градиент концентрации } \nabla c_g = \frac{\lambda + 2\mu}{RT} c_1 e^{-c_2 x_i}. \\ \nabla \cdot (\rho_g V_g) = 0 & \text{Закон Фика: } \nabla \cdot j = 0 \Leftrightarrow \nabla \cdot (D \nabla c) = 0 \end{cases}$$

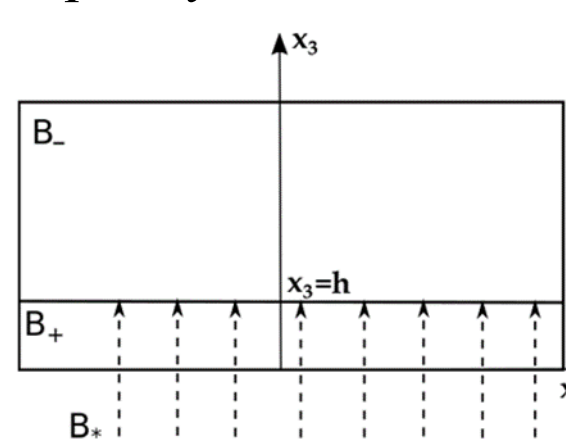
Здесь коэффициент D зависит от параметра вязкого трения, характеризующего проницаемость материала и таким образом зависящего от деформаций каркаса в плоскости, перпендикулярной направлению диффузионного потока.

Примем $D_{ij} = D_0 (1 + \beta (tr \epsilon^+ - \epsilon_{ij}))$ - здесь β — коэффициент пропорциональности.

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

Решение некоторых краевых задач

Прямоугольное тело:



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

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

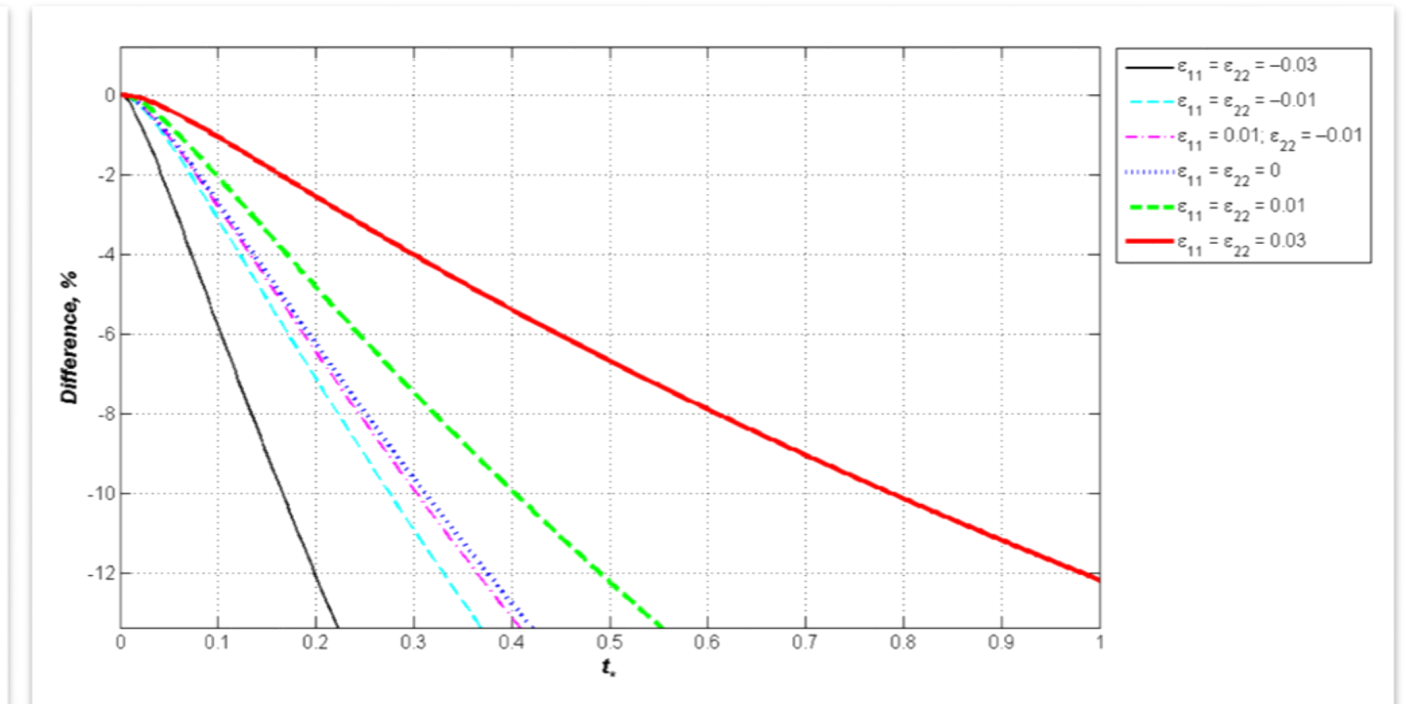
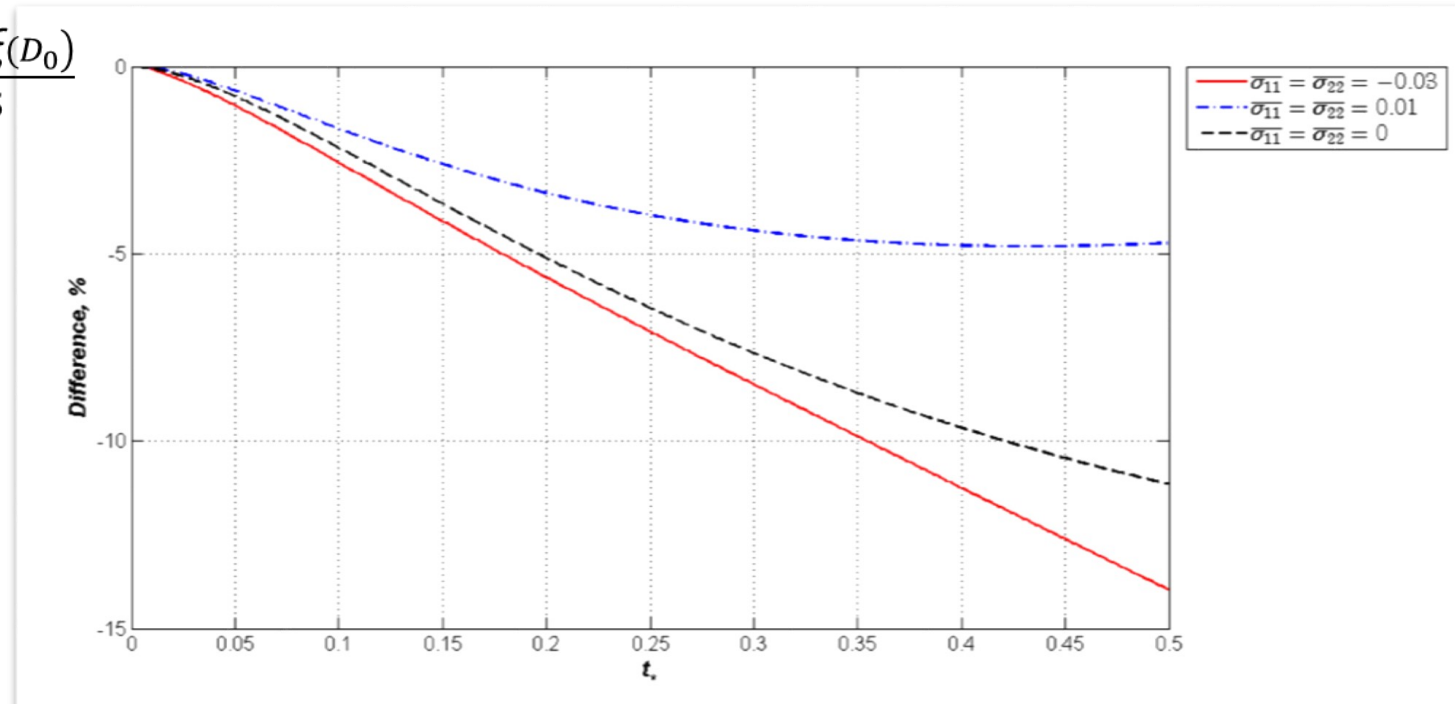
Скорость роста превращенного слоя при заданных деформациях: $\frac{d\xi}{dt_*} = \frac{1 - c_{eq}/c_*}{1 + \kappa_1 \xi + \kappa_2}$

при заданных перемещениях: $\epsilon = A x_3 + B$

$$\frac{d\xi}{dt_*} = \frac{1 - c_{eq}/c_*}{1 + \frac{\kappa_1}{e^{\beta \bar{A}}} (1 - e^{-\bar{A} \xi}) + \kappa_2}$$

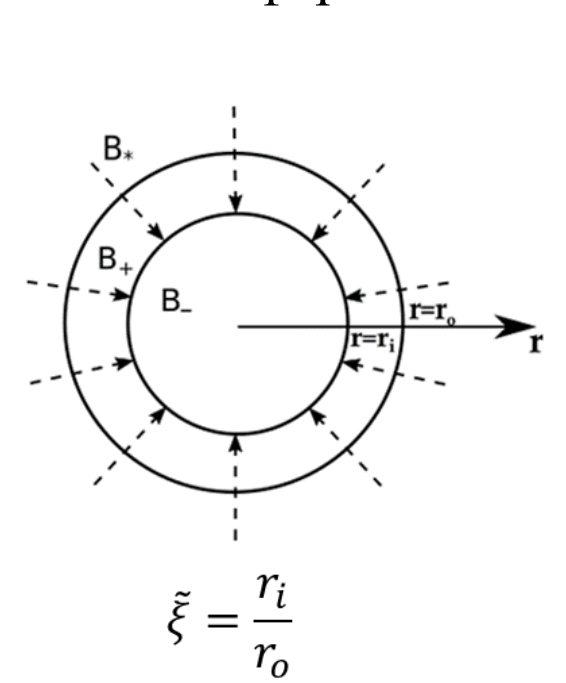
$$\xi = \frac{h}{H}, t_* = \frac{n_- M_- n_+ k_* c_*}{H \rho_-} t, \kappa_1 = \frac{n_*^2 k H}{D_0}, \kappa_2 = \frac{n_*^2 k}{\alpha}, \bar{A} = f(A), \bar{B} = f(B)$$

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



В случае плосконапряженного состояния эмпирический коэффициент диффузии будет равен коэффициенту тензодиффузии. И в случае заданных деформаций, и в случае заданных напряжений разница между подходами невелика, и зависимостью коэффициента диффузии от напряжений можно пренебречь.

Тело со сферической симметрией:



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

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

$$A_- = \frac{(\lambda_+ + 2\mu_+) \frac{3u_0}{r_0} - 3k_+ (1 - \bar{\xi}^3) \epsilon_{ch}}{3k_- + 4\mu_+ + 3(k_+ - k_-) \bar{\xi}^3} \quad \text{в случае заданных перемещений}$$

$$A_- = \frac{(\lambda_+ + 2\mu_+) \sigma_0 + 4k_+ \mu_+ (1 - \bar{\xi}^3) \epsilon_{ch}}{k_+ (3k_- + 4\mu_+) - 4\mu_+ (k_+ - k_-) \bar{\xi}^3} \quad \text{в случае заданных напряжений}$$

$$D \frac{d^2 c}{d\zeta^2} + \left(\frac{dD}{d\zeta} + \frac{2}{\zeta} D \right) \frac{dc}{d\zeta} = 0 \quad \text{где } \zeta = \frac{r}{r_0}$$

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

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

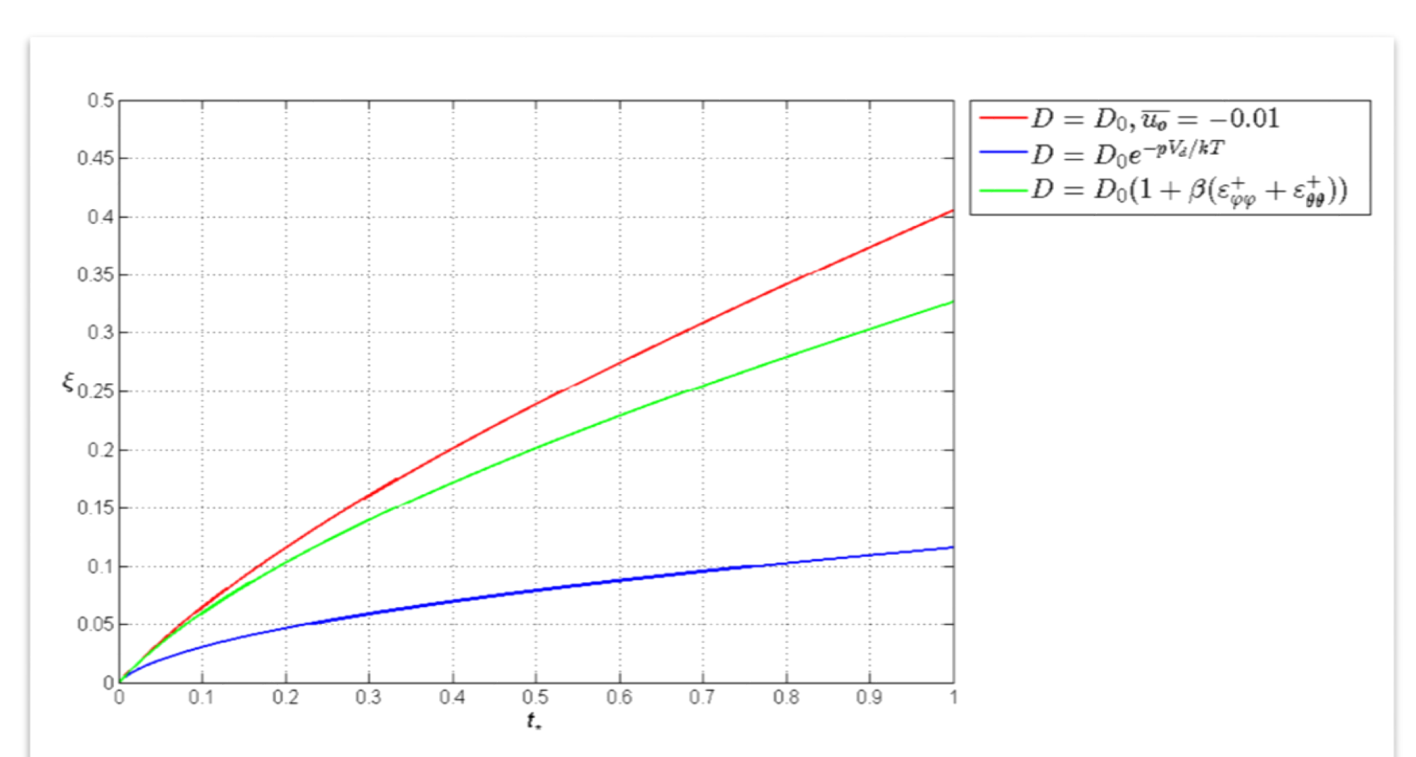
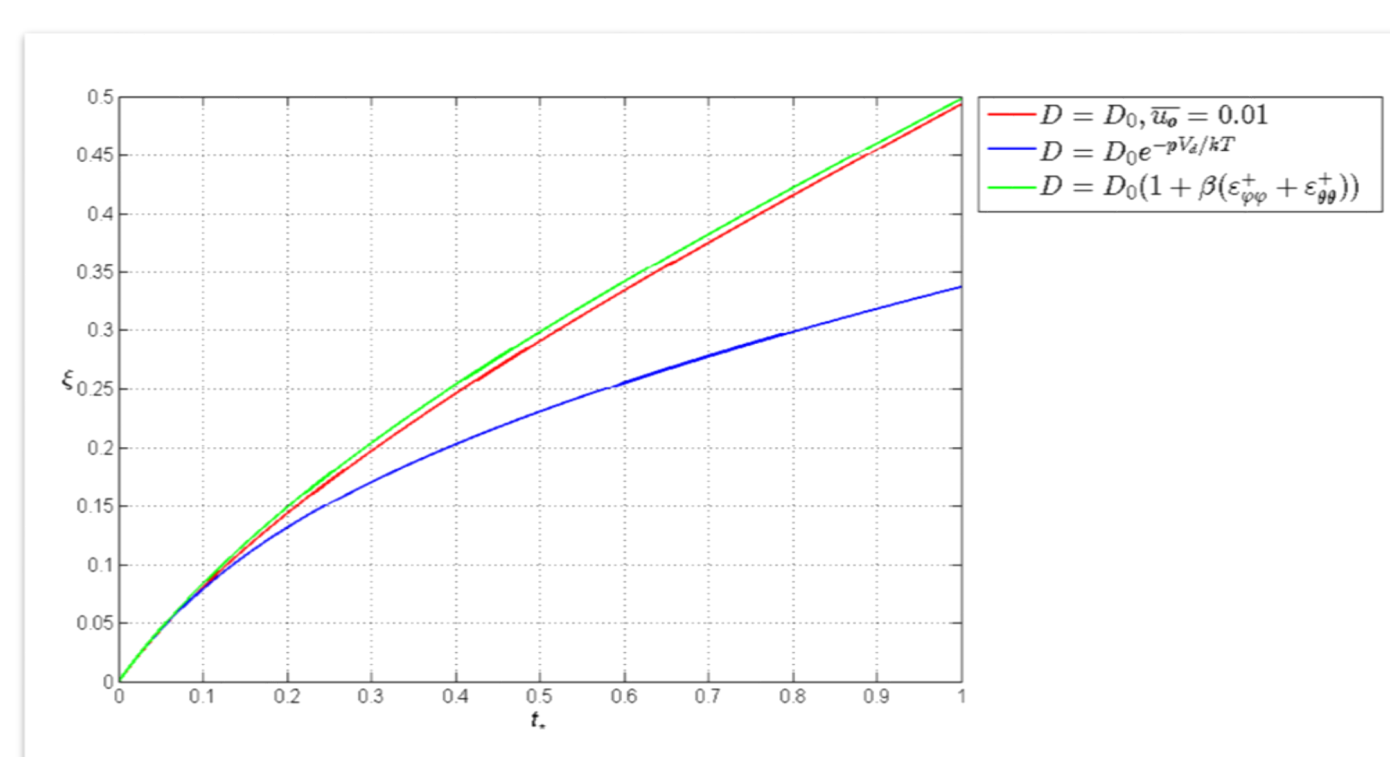
• $D = D_0 (1 + \beta (\epsilon_{\theta\theta}^+ + \epsilon_{\theta\theta}^+))$. В этом случае $\epsilon_{\theta\theta}^+ = \epsilon_{\theta\theta}^+ = A_+ + \frac{(A_- - A_+) \bar{\xi}^3}{\bar{\xi}^3}$

Скорость роста превращенного слоя

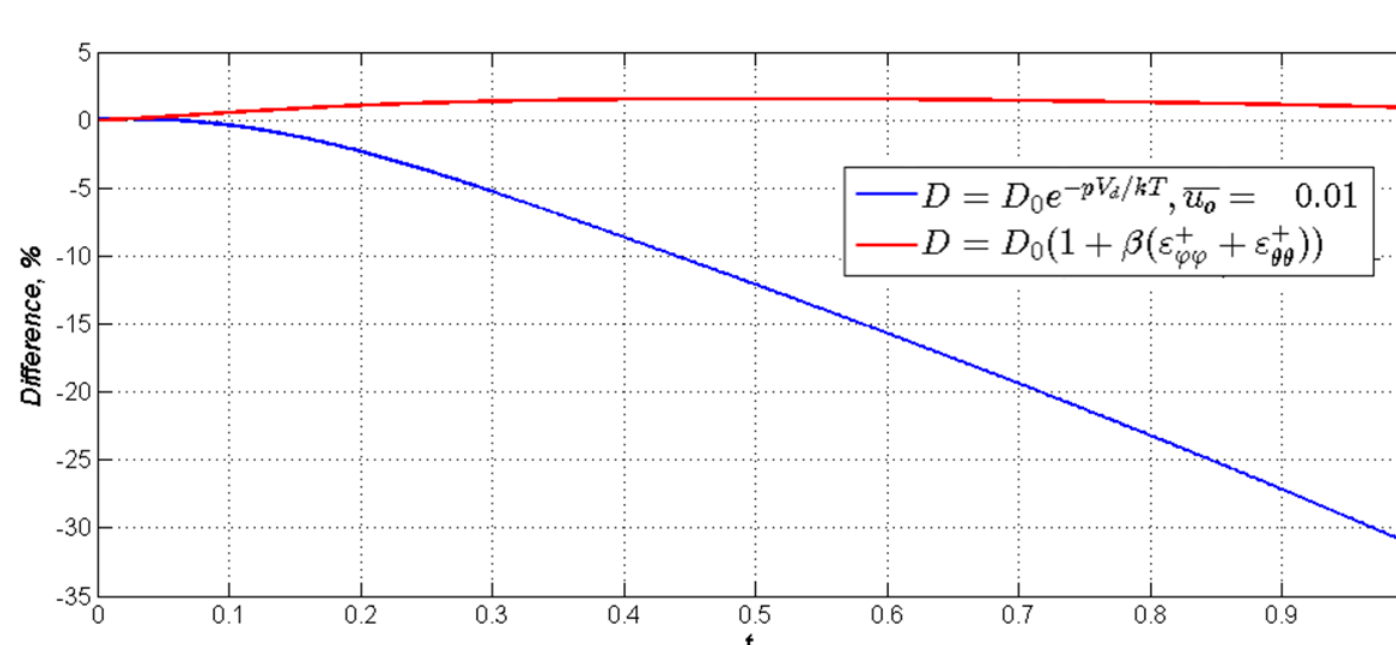
$$\frac{d\xi}{dt_*} = \frac{(1 + 2A_- \beta) (1 - c_{eq}/c_*)}{(1 + 2A_- \beta) (1 + \kappa_2 \bar{\xi}^2) + \kappa_1 \bar{\xi} - \kappa_1 \bar{\xi}^2}$$

$$\bar{\xi} = r_i / r_0, \xi = 1 - \bar{\xi}, t_* = \frac{n_- k_* n_+ M_- c_*}{r_0 \rho_-} t, \kappa_1 = \frac{n_*^2 k_* r_0}{D_0}, \kappa_2 = \frac{n_*^2 k_*}{\alpha}$$

Зависимости толщины превращенного слоя от времени:



При заданном перемещении на внешней границе тела учет коэффициента диффузии, зависящего от деформаций каркаса, в случае деформации, растягивающей тело, ускоряет продвижение фронта химической реакции, а в случае сжимающей деформации замедляет. 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.



Более наглядно это видно из относительной разницы между кривыми кинетик. В случае заданных на поверхности тела напряжений разница становится еще меньше. Это говорит о том, что в данной краевой задаче при рационально выбранном коэффициенте диффузии зависимостью диффузии от механических напряжений можно пренебречь.

Выводы:

- Исследовано влияние выбора модели диффузии под напряжением на распространение фронта химической реакции. Для вычисления скорости реакции была 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.