

РЕЖИМЫ РАЗВИТИЯ ИЗ НАЧАЛЬНОГО ЗАРОДЫША ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ, ЛИМИТИРУЕМОЙ ДИФФУЗИЕЙ

УДК 536.46

А. Г. Князева

Томский государственный университет, 643050 Томск

Проанализирована математическая модель развития зародыша продукта твердофазной реакции, в которой в явном виде учтены напряжения и деформации. Выявлены различные режимы развития реакции. Выведенное для медленных реакций уравнение твердофазной диффузии, по-видимому, может быть полезным для описания и более сложных процессов.

Известно [1], что любая твердофазная реакция начинается в локальных областях — потенциальных центрах ускорения реакции. (Термином «реакция» часто обозначают и фазовые переходы в твердом веществе, сопровождающиеся изменением структуры.) Если в начальном центре накопится достаточное количество продукта реакции, он становится зародышем, дальнейшая судьба которого зависит от различных физических факторов. В этом смысле химическое превращение в твердом веществе в равной мере можно называть как химическим, так и физическим процессом. Из всего набора процессов, сопровождающих химическую реакцию в твердом веществе, выделим диффузию и деформирование. Их особая роль связана с малой подвижностью, пространственной разделенностью реагентов (или реагента) и продукта и со способностью этих факторов изменять ход химического превращения. Это возможно благодаря наличию в системе различных обратных связей [2]. Заметим, что даже в случае таких простых «реакций», как фазовый переход в твердых веществах, перекристаллизация, образование и распад твердых растворов [3], скорость процесса может зависеть от диффузии (например, примеси углерода при образовании феррита из переохлажденного аустенита) или от другого типа массопереноса, а также от размножения и перемещения структурных неоднородностей.

Ни в одной из существующих моделей роста зародыша продукта не рассматривается в явном виде взаимовлияние диффузии и деформаций. На самом деле, даже в случае малых изменений локального объема вещества при фазовых переходах (сравнимых по абсолютной величине с величиной дилатации кристаллической решетки при попадании в нее чужеродного атома, т. е. 0,03–0,05 [4]) напряжения и деформации могут играть основную роль.

Математическая модель развития зародыша продукта, в которой явно учитываются напряжения и деформации, следует из общих соотношений [3–5] и имеет вид

$$\frac{\partial N_p}{\partial t} - \varphi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D \gamma \frac{\partial N_p}{\partial r} - r^2 \frac{D}{kT} N_p \frac{\partial}{\partial r} \left(\varepsilon_{kk} \frac{\partial K w}{\partial N_p} \right) \right]; \quad (1)$$

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{2}{r} (\sigma_{rr} - \sigma_{\varphi\varphi}) = 0; \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{rr} = \partial u / \partial r, \quad \varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{\varphi\varphi} = u/r, \quad \sigma_{rr} = \frac{E\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} \left[\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{2}{r} u \right] + \frac{E\nu}{1+\nu} \frac{\partial u}{\partial r} - K w, \\ \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi} = \frac{E\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} \left[\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{2}{r} u \right] + \frac{E\nu}{1+\nu} \frac{u}{r} - K w; \end{aligned} \quad (3)$$

$$t = 0: \quad N_p = N_{p0}, \quad |r| \leq R_0; \quad N_p = 0, \quad |r| > R_0, \quad \partial u / \partial t = 0, \quad \sigma_{ij} = 0; \quad (4)$$

$$r = 0: \quad u = 0, \quad \partial N_p / \partial r = 0, \quad (5)$$

$$r \rightarrow \infty: \quad \sigma_{rr} = 0, \quad \partial N_p / \partial r = 0.$$

Здесь N_p — молекулярная концентрация продукта реакции или примеси (число молекул в единице объема); t — время; r — пространственная координата; D — коэффициент диффузии рассматриваемого подвижного компонента; k — постоянная Больцмана; T — температура; γ — коэффициент активности данного компонента в смеси веществ (в простейшем случае можно принять $\gamma \approx 1$); ε_{ij} , σ_{ij} — компоненты тензоров деформаций и напряжений; $\varepsilon_{kk} = \varepsilon_{rr} + \varepsilon_{\theta\theta} + \varepsilon_{\varphi\varphi}$; E — модуль Юнга; ν — коэффициент Пуассона; K — изотермический модуль всестороннего сжатия; u — перемещения точек среды; R_0 — начальный радиус зародыша; w — относительное изменение локального объема вещества в ходе реакции. В изотермических условиях для реакции $R \rightarrow P$ имеем

$$w = 3 \left[\alpha_p (N_p - N_{pi}) + \alpha_r (N_r - N_{ri}) \right], \quad (6)$$

где индекс i относится к недеформированному состоянию ($N_{pi} = 0$, $N_{ri} = N_{r0}$), а индекс r — к реагенту. Закон сохранения массы здесь можно записать в виде $N_p + N_r = N_{r0}$. Кинетическая функция имеет вид $\varphi = z_0 N_p N_r$, что отражает автокаталитический характер многих твердофазных реакций.

Уравнение (2) с учетом соотношений между напряжениями и деформациями (3), а также граничных условий (5) можно точно проинтегрировать, используя обычные методы теории упругости, что и проделано в [4]. Напряжения и деформации в системе полностью следуют изменению поля концентраций, т. е. зависят непосредственно от функции w (6). Это позволяет упростить задачу и свести ее к анализу только одного нелинейного уравнения массопереноса, которое с учетом первого интеграла принимает вид

$$\frac{\partial N_p}{\partial t} - \varphi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D(N_p) \frac{\partial N_p}{\partial r} \right] - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D \frac{N_p}{kT} 3\alpha_p K \frac{\partial \varepsilon_{kk}}{\partial r} \right], \quad \varepsilon_{kk} = \frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} w. \quad (7)$$

При выводе (1) и (7) ограничений на параметры не вводилось.

В случае малости $((\alpha_p/\alpha_r) - 1)(\alpha_p/\alpha_r) D(N_p/kT)(\alpha_r^2 N_{p0} E(1+\nu)/(1-2\nu)(1-\nu))$ уравнение (7) можно переписать в привычной форме:

$$\frac{\partial N_p}{\partial t} - \varphi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D'(N_p) \frac{\partial N_p}{\partial r} \right],$$

где

$$D'(N_p) = D \left[1 - \frac{N_p}{kT} 3\alpha_p K \frac{\partial \varepsilon_{kk} / \partial r}{\partial N_p / \partial r} \right].$$

В различных ситуациях авторы интерпретируют это уравнение по-разному: вводят для аппроксимации экспериментальных данных сложные зависимости $D(N_p)$ или говорят об изменении энергии активации диффузии под действием внутренних деформационных сил (при условии малости добавочного слагаемого по сравнению с единицей). В (7) можно

явно разделить поток вещества на диффузионную и конвективную составляющие, где скорость «конвективного» переноса зависит от σ_{kk} . В этом случае возможен переход к уравнению эффективного «конвективного» переноса, если собственно «диффузионный» перенос несуществен:

$$\frac{\partial N_p}{\partial t} - \varphi - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} [r^2 v_f N_p].$$

Здесь использована очевидная для упругих напряжений и деформаций связь между первыми инвариантами $\sigma_{kk} = 3\bar{K}(\varepsilon_{kk} - w)$ и введены обозначения $v_f = -k_f(\partial P/\partial r)$, $P = -\sigma_{kk}/3$, $k_f = (3/2)(\alpha_p D/kT)((1+\nu)/(1-2\nu))$.

Оставим уравнение в том виде, в каком оно получено, не вводя ограничений на параметры, и проанализируем режимы развития реакции из зародыша. В удобных для этой задачи переменных $y = N_p/N_{p0}$, $\tau = t/t_*$ ($t_* = 1/z_0 N_{r0}$), $\xi = r/R_0$ уравнение (7) с условиями (4), (5) принимает вид

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} - (1-y)y = \frac{1}{\delta} \frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2} [1 - \alpha \omega_0 (\alpha - 1)y] + \frac{\partial y}{\partial \xi} \left[\frac{2}{\xi} - \alpha \omega_0 (\alpha - 1) \left(\frac{2}{\xi} y + \frac{\partial y}{\partial \xi} \right) \right] \frac{1}{\delta},$$

$$\tau = 0: \begin{cases} y = y_0, & |\xi| \leq 1, \\ y = 0, & |\xi| > 1, \end{cases} \quad (8)$$

$$\xi = 0, \infty: \partial y / \partial \xi = 0.$$

В задачу (8) входят четыре параметра, смысл которых достаточно прост: $\delta = R_0^2/(Dt_*)$ — квадрат безразмерного начального радиуса зародыша; $\omega_0 = (E/(1-2\nu))((1-\nu)/(1+\nu))(\alpha_r^2 N_{ri}/kT)$ — коэффициент связи полей диффузии и деформаций (или безразмерная работа деформационных сил); $\alpha = \alpha_p/\alpha_r$ — отношение коэффициентов концентрационного расширения продукта и реагента; y_0 — начальная доля продукта в зародыше. Используя очевидные равенства $N_{ri} = \rho N_0/\mu$ (μ — молярная масса, N_0 — число Авогадро), $\alpha_p = d_{p0}/N_{ri}$, $\alpha_r = \alpha_{ri}/N_{ri}$ и справочные данные [6, 7], можно оценить параметры ω_0 и α . Согласно литературным данным верхней оценкой для α_{p0} и α_{r0} может быть одна треть отношения атомного (или молекулярного) объема соответствующего вещества в своей фазе к сумме их объемов в смеси или химическом соединении. Например, для олова [8] изменение объема в ходе полиморфного превращения составляет 26%, так что $\alpha \leq 1,26$, а $\alpha_r \leq 0,147$. В этом случае скорость фазового перехода определяется размножением и движением дислокаций. Уравнение (7) или (8) остается справедливым, но D имеет смысл некоторого коэффициента диффузии [9] для дислокаций. Нижней оценкой, например, для реагента может быть величина дилатации кристаллической решетки [4]. Тогда $\alpha_r \geq 0,03-0,05$. Для определенности принято $\alpha_r \approx 1$. Экстраполируя справочные данные по свойствам веществ на температуры их фазовых переходов, для алюминия, железа и олова найдем $\omega_0 = 4,4, 10$ и 15 соответственно. Для неметаллических кристаллов аналогичные оценки дают $\omega_0 \leq 1$. Такой широкий диапазон изменения параметров позволяет надеяться на существование разных режимов развития зародыша продукта. Так, при некотором соотношении параметров ω_0 и α можно ожидать «исчезновения» диффузионного переноса в (8) при определенном значении $y \rightarrow y_* = [\alpha \omega_0 (1 - \alpha)]^{-1}$. Но в этом случае $\partial^2 y / \partial \xi^2 \rightarrow \infty$ (при $y \rightarrow y_*$). Раскрывая неопределенность $(1 - y y_*^{-1})(\partial^2 y / \partial \xi^2)$ в уравнении (8) в окрестности y_* , придем к уравнению массопереноса, «напоминающему» уравнение

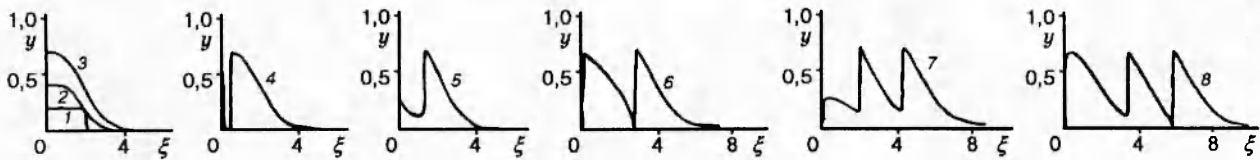


Рис. 1. Профили концентрации продукта в различные моменты времени:
 $y_0 = 0,2; \delta = 5; \omega_0 = 4,4; \alpha = 1,26$ (Al); τ : 1 — 0,02, 2 — 1, 3 — 2, 4 — 2,2, 5 — 2,6, 6 — 5,5, 7 — 7,5, 8 — 9,5

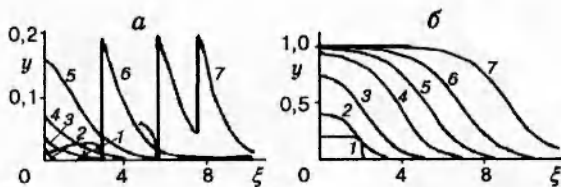


Рис. 2. Профили концентрации продукта для разных режимов развития зародыша:

$y_0 = 0,2; \delta = 5; \alpha = 1,26; a$ — $\omega_0 = 15$, τ : 1 — 0,02, 2 — 1,0, 3 — 3,0, 4 — 4,25, 5 — 5,5, 6 — 7,5, 7 — 12,5 (Sn); b — $\omega_0 = 0,5$; τ : 1 — 0,02, 2 — 1,0, 3 — 3,0, 4 — 5,5, 5 — 7,5, 6 — 9,5, 7 — 12,5

Кортевега — де Фриза, свойства которого хорошо известны [10]:

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} - (1 - y)y = -\frac{1}{\delta y_*} \frac{\partial^3 y}{\partial \xi^3} + \frac{\partial y}{\partial \xi} \left[\frac{2}{\xi} - \alpha \omega_0 (1 - \alpha) \left(\frac{2}{\xi} y + \frac{\partial y}{\partial \xi} \right) \right] \frac{1}{\delta}, \quad y \rightarrow y_*$$

Численное решение задачи (8) проведено по неявной разностной схеме с использованием линеаризации по Ньютону на каждом временном слое, а также разностей против потока для конвективного слагаемого. Разностная задача решалась различными способами, в частности обычной прогонкой и с помощью варианта потоковой прогонки [11]. В некоторых расчетах в окрестности $y \rightarrow y_*$ явно выделялось уравнение Кортевега — де Фриза. Результаты хорошо воспроизводятся при варьировании шагов по пространству и времени. Разные методы дают одинаковые концентрационные профили и скорости его перемещения.

Примеры приведены на рис. 1 и 2. Если $y_0 < y_* < 1$, то начальное развитие зародыша происходит в диффузионном режиме. В дальнейшем от зародыша отрывается отдельная волна с максимумом концентрации во фронте, близким к y_* . Стадии формирования одиночной волны и волн, следующих за ней, показаны на рис. 1 в последовательные моменты времени. Если $y_* < y_0$, то такой начальный зародыш неустойчив. Сначала происходит его распад (или «схлопывание»), затем в той области, где есть хоть малая доля продукта, реакция постепенно ускоряется, и при $y = y_*$ процесс повторяет предыдущий. Период между отдельными волнами уменьшается (см. рис. 2, а). Корректное (для малых значений времени) решение задачи в этой области параметров, видимо, можно будет получить при учете сил инерции в (2). В ситуации $y_* > 1$ развитие реакции или фазового перехода из зародыша идет в нормальном диффузионном режиме (см. рис. 2, б).

Таким образом, взаимовлияние диффузионных и деформационных процессов определяет режимы развития реакции. Вероятно, неполное превращение вещества в реакции, периодические структуры вещества, различные колебательные явления в твердофазных процессах неустойчивости и пороговые эффекты могут быть описаны на основе аналогичных нелинейных моделей, в которых не вводятся понятия эффективных коэффициентов диффузии. Естественно, при $y \rightarrow y_*$ уравнение массопереноса типа уравнения Кортевега — де Фриза имеет место в случае любой симметрии.

По-видимому, в (1) и (8) присутствует один из механизмов «ускорения» массопереноса под действием напряжений и деформаций, который реализуется в твердых веществах в условиях интенсивных внешних воздействий, в частности при механическом возбуждении реакций во взрывчатых веществах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дельмон Д. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972.
2. Болдырева Е. В. Обратная связь при химических реакциях в твердых телах // Сиб. хим. журн. 1991. Вып. 1. С. 41–50.
3. Любов Б. Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. М.: Наука, 1981.
4. Еремеев В. С. Диффузия и напряжения. М.: Энергоатомиздат, 1984.
5. Knyazeva A. G., Zarko V. E. Modeling of combustion of energetic materials with chemically induced mechanical processes // J. Propulsion and Power. 1995. V. 11. P. 791–803.
6. Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев: Наук. думка, 1982.
7. Дубровский И. М., Егоров Б. В., Рябошапка К. П. Справочник по физике. Киев: Наук. думка, 1986.
8. Матвиенко А. А., Сидельников А. А., Болдырев В. В. Размерный эффект при полиморфном превращении олова, обусловленный релаксацией механических напряжений // Физика твердого тела. 1994. Т. 36, № 11. С. 3194–3201.
9. Солитоны и нелинейные волновые уравнения / Р. Додд, Дж. Эйлбек, Дж. Гиббсон, Х. Моррис. М.: Мир, 1988.
10. Малыгин Г. А. Самоорганизация дислокаций и локализация скольжения в пластически деформируемых кристаллах // Физика твердого тела. 1995. Т. 37, № 1. С. 3–42.
11. Самарский А. А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1983.

Поступила в редакцию 20/XII 1995 г.
