

УДК 539.3, 544

Фрейдін А. Б.^{1,2,3}, д. ф.-м. н., с. н. с.,
Морозов Н. Ф.¹, д. ф.-м. н., проф., академик РАН,
Вильчевская Е. Н.^{2,3}, к. ф.-м. н., доц.

Моделирование фронтов химических реакций в деформируемых телах

С позиций механики конфигурационных сил рассмотрено деформируемое тело, в котором происходит химическая реакция, локализованная на фронте реакции. Определяется тензор деформаций химических превращений, связывающий отсчетные конфигурации твердых компонент реакции. Затем выводится выражение производства энтропии на фронте реакции. В результате получается выражение тензора химического сродства. Предлагается кинетическое уравнение, определяющее скорость фронта химической реакции как функцию нормальных компонент тензора сродства.

Ключевые слова: тензор химического сродства, механохимия, кинетика фронта химической реакции.

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский проспект, 28
e-mail: alexander.freidin@gmail.com,
morozov@nm1016.spb.edu

² Институт проблем машиноведения Российской академии наук, 199178, Россия, г. Санкт-Петербург, В. О., Большой пр., 61
e-mail: vilchevska@gmail.com

³ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая, 29

Проблемы, связанные с влиянием напряжений на протекание химических реакций, не могут быть отнесены к по-настоящему решенным, несмотря на то, что ставились и обсуждались на всем протяжении 20 века и остаются в центре внимания исследовательских групп в наши дни. В то же время новые технологические задачи требуют описания влияния на кинетику структурных превращений различной природы не только величины напряжений, но и вида напряженного состояния.

Необходимость решения связанных задач механохимии в постановке, явно учитывающей раз-

A. B. Freidin^{1,2,3}, Dr. Sci. (Phys.-Math.), jun. res.,
N. F. Morozov¹, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof.,
E. N. Vilchevskaya^{2,3}, PhD, Ass. Prof.

Modelling chemical reactions fronts in deformable solids

A deformable solid undergoing chemical reactions localized at the reaction front is considered within the frameworks of configuration forces concept. A chemical transformations strain tensor is determined that relates the reference configurations of solid constituents of the reaction. Then the expression of the entropy production at the reaction front is derived. As a result, the expression of the chemical affinity tensor is obtained. Kinetic equation for chemical reactions front propagation in an elastic solid is formulated in a form of the dependence of the front velocity on normal components of the chemical affinity tensor.

Key Words: chemical affinity tensor, mechanochemistry, chemical reaction front kinetics.

¹ Saint-Petersburg State University, 198504, Russia, St. Petersburg, Peterhof, Universitetsky Prospekt, 28
e-mail: alexander.freidin@gmail.com,
morozov@nm1016.spb.edu

² Institute for Problems in Mechanical Engineering of Russian Academy of Sciences, 199178, Russia, St. Petersburg, V. O., Bolshoy Pr., 61
e-mail: vilchevska@gmail.com

³ Saint-Petersburg State Polytechnical University, 195251, Russia, St. Petersburg, Politekhnickeskaya, 29

витие фронтов химических реакций, в частности, обусловлена миниатюризацией рассматриваемых объектов. Например, время жизни деталей микроэлектронных механических систем (МЕМС), выполненных из поликристаллического кремния, определяется ростом трещин в оксидном слое, который, в свою очередь, является результатом протекания химических реакций, скорость которых зависит от напряжений [1].

Другой пример дают проблемы энергетики, которые ставят проблемы учета влияния напряжений на протекание химических реакций и влияния химических реакций на возникновение вну-

тренних напряжений и разрушение при формировании металлгидридов в водород-аккумулирующих материалах для водородного двигателя [2]. Внимание исследователей также привлекает влияние механических факторов на биохимические процессы в растущих костях в контексте разработки приспособлений для лечения отклонений в процессе роста костей и сокращения времени заживления переломов [3].

В ряду ключевых проблем находятся формулировка условий на движущихся в деформируемом теле фронтах химических превращений, и зависимость кинетики превращений от механических воздействий. Настоящая статья посвящена ответам на эти вопросы.

Тензор деформаций превращения

Рассмотрим химическую реакцию



где B_- , B_+ и B_* – химические формулы материалов реагирующих компонент, причем, B_- и B_+ являются исходной и получившейся деформируемыми твердыми компонентами реакции, а B_* – газовой компонентой, ν_- , ν_* и ν_+ – стехиометрические коэффициенты реакции.

Полагаем, что химическая реакция локализована на фронте реакции и поддерживается диффузией газовой компоненты сквозь образовавшийся в результате реакции материал. Для простоты предполагается, что диффузия газовой компоненты не приводит к дополнительным деформациям твердой компоненты, но учитывается, что химическое превращение сопровождается увеличением объема, что, в свою очередь, может приводить к возникновению внутренних напряжений.

Пусть $\nu_t = \nu_- \cup \nu_+$ – текущая конфигурация тела в момент времени t , где области ν_- и ν_+ заняты материалами B_- и B_+ соответственно. Наряду с отсчетной конфигурацией $V_0 = V_- \cup V_+$, соответствующей натуральному состоянию исходного материала до реакции, вводим отсчетную конфигурацию $V_g = V_g^+ \cup V_g^-$, соответствующую натуральному состоянию превращенного материала (рис. 1). Это позволяет естественным образом задавать определяющие соотношения нового материала в терминах деформаций, отсчитываемых от его натурального состояния.

Линейные векторные элементы dx_- и dx_+ из областей ν_- и ν_+ могут быть связаны с соответствующими линейными элементами dX_- и dX_g из областей V_- и V_g деформационными градиентами F_-^e и F_+^e так, что

$$dx_- = F_-^e \cdot dX_-, \quad \det F_-^e = \frac{d\nu_-}{dV_-} = \frac{\rho_0}{\rho_-},$$

$$dx_+ = F_+^e \cdot dX_g, \quad \det F_+^e = \frac{d\nu_+}{dV_g} = \frac{\rho_g}{\rho_+},$$

где ρ_0 , ρ_- , ρ_+ и ρ_g – плотности исходного и превращенного материалов, вычисленные относительно соответствующих конфигураций, линейные элементы dX_- и dX_g связаны тензором деформаций превращения G [4, 5] так, что

$$dX_g = G \cdot dX_-,$$

$$G = gE, \quad \det G = \frac{dV_g}{dV_0} = \frac{\nu_+ M_+ \rho_0}{\nu_- M_- \rho_g}, \quad g = \left(\frac{\nu_+ M_+ \rho_0}{\nu_- M_- \rho_g} \right)^{1/3},$$

где M_- и M_+ – молярные массы твердых компонент, E – единичный тензор.

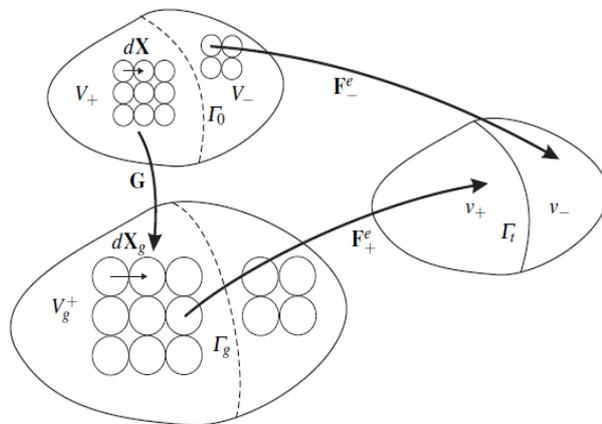


Рис. 1. Конфигурации, порождаемые химическим превращением

Отметим, что в случае нестехиометрических реакций типа образования твердого раствора тензор деформаций превращения определяется аналогичным образом.

Тензор химического сродства

Используя балансы массы, импульса и энергии для открытой системы деформируемое тело – газ, можно показать, что выражение для произ-

водства энтропии на движущемся фронте химической реакции в квазистатистическом приближении имеет вид

$$TP[S] = \frac{\rho_0}{v_- M_- \Gamma} \int N \cdot A \cdot V^\Gamma d\Gamma = \frac{\rho_0}{v_- M_- \Gamma} \int A_N V_N^\Gamma d\Gamma \geq 0,$$

где V^Γ и N – векторы скорости фронта реакции и нормали к фронту реакции, $V_N^\Gamma = V^\Gamma \cdot N$, A – тензор химического сродства, $A_N = N \cdot A \cdot N$,

$$A = v_- M_- b_- + v_* M_* b_* - v_+ M_+ b_+, \quad (1)$$

$$b_+ = f_+ E - \frac{1}{\rho_g} (S_+^g)^T \cdot F_+^e, \quad b_- = f_- E - \frac{1}{\rho_0} S_-^T \cdot F_-^e,$$

b_+ , b_- – тензоры химического потенциала твердых компонент реакции (равны тензорам энергии-импульса Эшелби [6], поделенным на плотности в отсчетных конфигурациях), S_+^g и S_- – тензоры напряжений Пиолы – Кирхгофа, определенные относительно отсчетных конфигураций материалов B_+ и B_- , $b_* = \mu_*(c, T)E$, μ_* – химический потенциал газовой компоненты, $c = \rho_*/\rho_g$ – относительная плотность газовой компоненты (находится из решения задачи диффузии), M_* – молярная масса газовой компоненты.

Формула (1) аналогична классической формуле скалярного химического сродства газообразных и жидких компонент реакции [7]. Для нелинейно-упругих компонент выражение (1) было получено в [4].

Тензорность химического сродства в случае деформируемого твердого тела связана с тем, что скорость химической реакции на площадке зависит от того как ориентирована площадка относительно тензора напряжений – подобно тому, как равновесие фаз деформируемого материала зависит от того, как ориентирована межфазная граница относительно поля напряжений, что, в свою очередь, приводит к тензорности химического потенциала [8].

Кинетическое уравнение

Исходя из выражения для производства энтропии можно записать кинетическое уравнение в виде зависимости нормальной компоненты скорости границы от нормальной компоненты тензора химического сродства, выступающей в роли обобщенной (термодинамической, конфигурационной) силы:

$$V_N^\Gamma = L(A_N), \quad V_N^\Gamma L(A_N) \geq 0.$$

Следуя [7], примем, что скорость реакции ω , равная числу молей, производимому в единицу времени на единице площади фронта реакции, связана с химическим сродством формулой

$$\omega = \hat{\omega} \left(1 - \exp\left(-\frac{A_N}{RT}\right) \right), \quad (3)$$

в которую вместо скалярного сродства подставлена нормальная компонента тензора сродства, $\hat{\omega} = k_* c_- c \equiv k_* c$ – скорость прямой реакции, k_* – кинетическая константа реакции, c_- и c – парциальные концентрации исходного материала и газообразной компоненты; поскольку исходный материал – твердый, можно считать, что $c_- = 1$.

С учетом баланса масс на фронте реакции, кинетическое уравнение принимает вид

$$V_N^\Gamma = \frac{v_+ M_+}{\rho_g} k_* c \left(1 - \exp\left(-\frac{A_N}{RT}\right) \right). \quad (4)$$

Равновесная концентрация и запирающий эффект

В случае химического равновесия $A_N = 0$, скорость реакции равна нулю. Вводим понятие равновесной концентрации газовой компоненты c_{eq} как концентрации, при которой

$$A_N(c_{eq}) = 0. \quad (5)$$

Уравнение (5) определяет равновесную концентрацию в зависимости от напряжений на фронте реакции, температуры и параметров материала. Если равновесная концентрация найдена в виде зависимости от напряжений и температуры, то текущее значение нормальной компоненты тензора сродства может быть вычислено как

$$A_N = v_* \left(\mu_*(c(\Gamma), T) - \mu_*(c_{eq}, T) \right). \quad (6)$$

Таким образом, скорость фронта реакции определяется формулами (4), (6), где входящая в (6) равновесная концентрация c_{eq} находится из уравнения (5), а текущая концентрация $c(\Gamma)$ на фронте реакции находится из решения задачи диффузии. Напряжения влияют на скорость фронта реакции через зависимость равновесной концентрации.

Отметим, что если напряжения зависят от положения фронта, то и равновесная концентрация и, следовательно, скорость фронта зависят от его положения. Отметим также, что напряжения на фронте реакции, вообще говоря, ненулевые даже в отсутствие внешних деформационно-силовых воздействий, так как деформация превращения порождает на фронте внутренние напряжения.

Вблизи химического равновесия

$$A_N = v_* \left. \frac{\partial \mu_*}{\partial c} \right|_{c_{eq}} (c(\Gamma) - c_{eq}),$$
$$V_N^\Gamma = \frac{v_+ v_* M_+}{\rho_g RT} k_* c_{eq} \left. \frac{\partial \mu_*}{\partial c} \right|_{c_{eq}} (c(\Gamma) - c_{eq}). \quad (7)$$

Если принять формулу химического потенциала идеального газа, согласно которой $M_* \mu_* = \eta(T) + RT \ln c$, то из (7) следует, что

$$V_N^\Gamma = \frac{k_* v_+ v_* M_+}{\rho_g} (c(\Gamma) - c_{eq}).$$

Фронт распространяется только если $c(\Gamma) > c_{eq}$. Но в силу решения диффузионной задачи концентрация $c(\Gamma)$ газовой компоненты на фронте реакции не может быть больше концентрации c_0

на внешней поверхности тела. Следовательно, при заданной концентрации c_0 необходимым условием распространения фронта химической реакции является выполнение неравенства

$$c_{eq} < c_0. \quad (8)$$

Если напряжения на фронте реакции таковы, что неравенство (8) не выполняется, то такие напряжения блокируют реакцию. В частности, можно показать, что в случае тонкого приповерхностного слоя нового материала внутренние напряжения могут быть достаточными для блокирования реакции. Это означает, что тонкий слой превращенного материала может играть защитную роль, предотвращая дальнейшее развитие реакции.

Кинетика развития фронта реакции в зависимости от внешних напряжений и запирающий эффект могут быть продемонстрированы на примерах решения модельных осесимметричных и центрально-симметричных задач механохимии [5], а также при конечно-элементных решениях задач описания химических реакций в окрестности концентраторов напряжений.

Список использованных источников

1. *Muhlstein C. L., Stach E. A., Ritchie R. O.* A reaction-layer mechanism for the delayed failure of micron-scale polycrystalline silicon structural films subjected to high-cycle fatigue loading // *J. Acta Materialia*. – 2002. – V. 50. – P. 3579-3595.
2. *Kelly S. T., Clemens B. M.* Moving interface hydride formation in multilayered metal thin films // *J. Applied Physics*. – 2010. – V. 108. – P. 013521(1-6).
3. *Carter D. R., Gary S., Beaupry G. S.* Skeletal Function and Form: Mechanobiology of Skeletal Development, Aging, and Regeneration. – 2001. Cambridge University Press. – 330 p.
4. *Freidin A. B.* On chemical reaction fronts in nonlinear elastic solids // *Proc. 36 International Summer School-Conference Advance Problems in Mechanics (APM2009)*. St. Petersburg. Institute for Problems in Mechanical Engineering. – 2009. – P. 231-237.
5. *Vilchevskaya E. N., Freidin A. B.* On kinetics of chemical reaction fronts in elastic solids. In: *Surface Effects in Solid Mechanics*, H. Altenbach and N. F. Morozov (eds.), *Advanced Structured Materials*. – 2013. – Vol. 30. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – P. 105-117.
6. *Eshelby J. D.* Energy relations and the energy-momentum tensor in continuum mechanics. In: *Inelastic Behavior of Solids*. Ed.: M. Kanninen, W. Adler, Rosenfield A., Jaffee R. McGraw-Hill. New York. – 1970. – P. 77-115.
7. *Prigogine I., Defay R.* Chemical thermodynamics. – Novosibirsk: Nauka, 1966. – 502 p. (in Russian).
8. *Grinfeld M. A.* Continuum mechanics methods in the theory of phase transformations. – Moscow: Nauka, 1990. – 312 p. (in Russian).

Поступила в редколлегию 31.03.13