

УДК 539.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФАЗОВЫХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ДЕФОРМИРУЕМЫХ ТЕЛАХ

© 2011 г.

А.Б. Фрейдин

Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург

afreidin@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.08.2011

С единых позиций механики конфигурационных сил рассмотрено упругое тело, в котором происходят фазовые превращения или химическая реакция типа окисления, локализованные на границе превращения или фронте реакции. Формулируются условия на движущихся межфазных границах и исследуются взаимосвязи между деформациями на границе, ориентацией границы и скоростью границы. Затем рассматриваются квазистатические фронты химических реакций. Получается выражение для тензора химического сродства. Предлагается кинетическое уравнение, определяющее скорость фронта химической реакции как функцию нормальных компонент тензора сродства. Обсуждаются сходство и различия условий на межфазных границах и фронте химических превращений.

Ключевые слова: фазовые превращения при деформировании, тензор химического сродства, кинетика фронта превращения, напряжения.

Введение

Проблемы, связанные с влиянием напряжений на кинетику фазовых превращений и протекание химических реакций, не могут быть отнесены к решенным, несмотря на то, что ставились и обсуждались на всем протяжении XX 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. Также актуальным является учет многомасштабности превращений – анализ взаимосвязей между локальными полями напряжений, изменяющейся микро(нано)структурой и макрополями. Особенностью нынешнего этапа исследований является возможность использования компьютерных вычислений, что позволяет сосредоточиться не на поиске приближенных полуэмпирических соотношений и развитии упрощенных постановок, а на моделировании, принимающем во внимание комплексность и сложность явлений.

Примеры постановок задач, имеющих практическое значение: описание кинетики межфазных границ при мартенситных фазовых превращениях в материалах с эффектами памяти формы [1], трансформационное упрочнение керамик [2], взаимодействие фронта окисления и процессов роста усталостной трещины в деталях микронных

размеров в MEMS-приложениях [3], формирование металл-гидридов в водород-аккумулирующих материалах для водородной энергетики [4], влияние механических нагрузок на биохимические процессы роста костных тканей [5].

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

Межфазные границы и модифицированные зоны фазовых переходов

Межфазные границы рассматриваются как поверхности разрыва деформаций, на которых помимо обычных контактных условий ставится дополнительное термодинамическое условие. В случае равновесных границ это условие термодинамического равновесия, означающее равенство нулю скачка нормальных компонент тензора напряжений Эшелби (называемого также тензором энергии-импульса, тензором химического потенциала), а в случае развивающейся границы ненулевой скачок тензора Эшелби является обобщенной (термодинамической, конфигурационной) силой, от которой зависит скорость движения межфазной границы. Эта зависимость – кинетическое уравнение распространения межфазной границы – связывает скорость границы, дефор-

мации на границе и ориентацию границы.

Деформации, при которых кинетическое уравнение может быть удовлетворено, формируют в пространстве деформаций модифицированные зоны фазовых переходов. Даются примеры исследования кинетики межфазных границ для случаев малых и конечных деформаций и обсуждаются сопутствующие явления. Демонстрируются эффекты смены ориентации и потери устойчивости межфазных границ в зависимости от вида деформированного состояния.

Фронт химических реакций и тензор химического сродства

Рассматривается химическая реакция в деформируемом материале типа реакции окисления кремния или реакции образования металл-гидридов. Оксид (или гидрид) формируется в результате химической реакции, сосредоточенной на фронте реакции – границе раздела исходного материала и оксида. Реакция поддерживается диффузией окисляющего газа (или водорода) через сформировавшийся оксид (или гидрид). Предполагается, что для диффундирующей газовой компоненты оксид представляет собой жесткий скелет. В то же время химическое превращение сопровождается изменением объема и при сохранении сплошности тела может индуцировать на фронте реакции дополнительные напряжения.

Рассмотрение начинается с ввода промежуточной отсчетной конфигурации и тензора химических превращений, отражающих деформационные последствия химического превращения твердого тела. Это позволяет получить выражение для скорости изменения потенциальной энергии твердых фаз при продвижении фронта химической реакции в терминах упругих деформаций твердых компонент и напряжений. Это, в свою очередь, позволяет выделить вклад деформируемых компонент химической реакции в тензор химического сродства. Этот вклад определяется тензорами химических потенциалов (тензорами напряжений Эшелби), определяемых относительно ненапряженных конфигураций исходного материала и оксида, умноженных на параметры химической реакции (молярные массы и стехиометрические коэффициенты) – аналогично скалярному варианту классической теории химических реакций.

Затем выводится выражение для суммарного производства энтропии в твердом теле с диффундирующим газом при продвижении фронта химической реакции и полное выражение тензора химического сродства. Тензорный характер сродства связан с тем, что скорость химической реакции

зависит от того, как ориентирована относительно напряжений площадка, на которой протекает реакция.

Демонстрируется совместное влияние на химическое сродство как «обычных» параметров химической реакции, так и параметров упругости материала и напряжений.

Полученное выражение для тензора химического сродства позволяет сформулировать кинетическое уравнение, определяющее скорость продвижения фронта химической реакции как функцию нормальных компонент тензора сродства. Обсуждаются сходства (фундаментальная роль тензора напряжений Эшелби) и различия условий на межфазных границах и фронтах химических реакций.

Более подробно полученные результаты отражены в недавних статьях [6–12].

Результаты исследований получены совместно с Е.Н. Вильчевской, В.А. Еремеевым, И.К. Королевым, Д.О. Кучевой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №10-01-00670), программ фундаментальных исследований госакадемии РФ №22,13, проекта Sandia National Laboratories, гранта для государственной поддержки ведущих научных школ РФ НШ 3776.2010.1.

Список литературы

1. Беляев С.П. и др. Материалы с эффектом памяти формы: Справочн. изд. / Под ред. В.А. Лихачева. СПб.: НИИХ СПбГУ. 1997. Т. 1. 424 с.; 1998. Т. 2. 374 с.; 1998. Т. 3. 474 с.; 1998. Т. 4. 268 с.
2. Новые материалы / Под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСИС, 2002. 736 с.
3. Muhlstein C.L., Brown S.B., Ritchie R.O. // *Sensors and Actuators*. 2001. Vol. A 94. P. 177–188.
4. Kelly S.T., Clemens B.M. // *J. Appl. Physics*. 2010. Vol. 108. P. 013521.
5. Carter D.R., Gary S., Beaupry G.S. *Skeletal Function and Form: Mechanobiology of Skeletal Development, Aging, and Regeneration*. Cambridge University Press, 2001. 330 p.
6. Freidin A.B. // *ZAMM*. 2007. Vol. 87(2). S. 102–116.
7. Еремеев В.А., Фрейдin А.Б., Шарипова Л.Л. // *Прикл. мат. и мех.* 2007. Т. 71, №1. С. 66–92.
8. Vilchevskaya E.N., Freidin A.B. // In: *Proc. XXXVI International Summer School-Conference Advanced Problems in Mechanics (APM 2008)*. St.-Petersburg (Repino). St.-Petersburg. IPME. 2008. P. 706–712.
9. Freidin A.B. // In: *Proc. XXXVII International Summer School-Conference Advanced Problems in Mechanics (APM 2009)*. St.-Petersburg (Repino) / Eds. D.A. Indeitsev, A.M. Krivtsov. St.-Petersburg. Institute for Problems in Mechanical Engineering. 2009. P. 231–237.
10. Freidin A.B., Vilchevskaya E.N. // *Intern. J. Eng. Science*. 2009. Vol. 47. P. 240–260.

11. Vilchevskaya E.N., Freidin A.B. // In: Proc. XXXVIII Summer School-Conference Advanced problems in mechanics (APM 2010). St.-Petersburg (Repino) P. 741–749. <http://apm-conf.spb.ru>.

12. Freidin A.B., Kucheyeva D.O. // In: Proc. XXXVIII Summer School-Conference Advanced Problems in Mechanics (APM 2010). St.-Petersburg (Repino). P. 225–230. <http://apm-conf.spb.ru>.

MODELING OF THE KINETICS OF PHASE AND CHEMICAL TRANSFORMATIONS IN DEFORMABLE SOLIDS

A.B. Freidin

An elastic solid undergoing phase transformations or oxidizing-type chemical reactions is studied in terms of configuration forces. The conditions on the moving interfaces are formulated. The interconnections between the strains at the interface, interface velocity and orientation are examined. An expression of the chemical affinity tensor is derived. A kinetic equation determining the front propagation velocity of chemical reactions is derived as a function of the normal components of the chemical affinity tensor. Similarities and differences in conditions on the inter-phase boundaries and chemical reaction fronts are discussed.

Keywords: stress-induced phase transformations, chemical affinity tensor, transformation front kinetics, stresses.