



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДФУ)

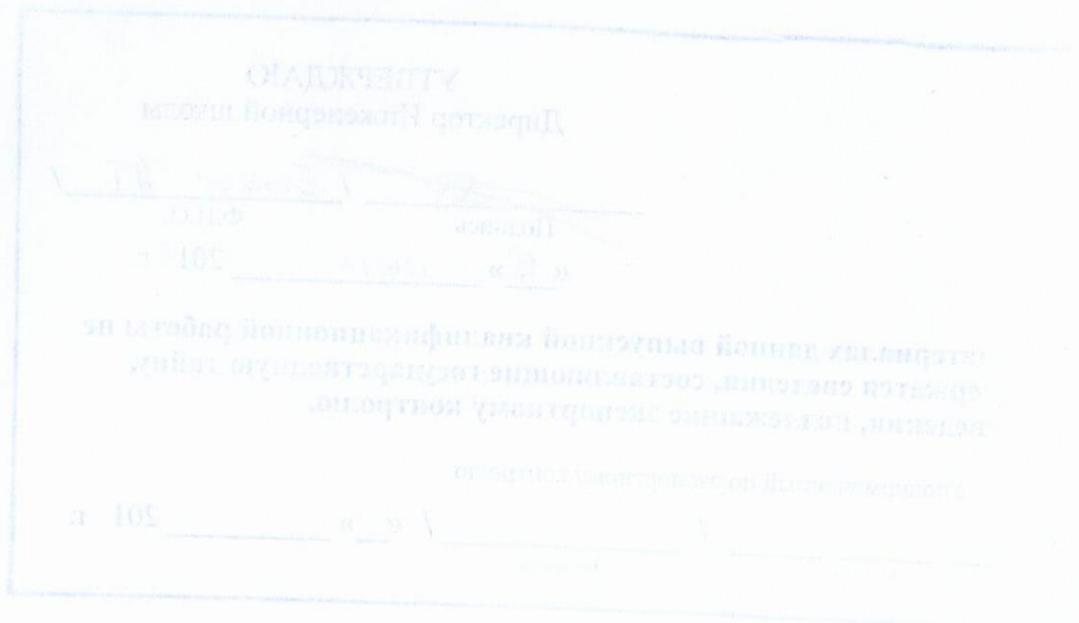
ИНЖЕНЕРНАЯ ШКОЛА

Кафедра механики и математического моделирования

Лемешев Виталий Сергеевич

**ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ СОЕДИНЕНИЯ
РАЗНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПАЙКИ**

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
по направлению подготовки 15.03.03 Прикладная механика,
профиль «Математическое и компьютерное моделирование механических
систем и процессов»



Владивосток
2018

Сведения, содержащая
гос. тайну, нет
Эксперт

[Подпись] А.А. Бочарова

Автор работы [Подпись]
(подпись)
« 4 » июля 2018 г.

Консультант(ы)*

(подпись) (И.О. Фамилия)
« _____ » _____ 2018 г.

Руководитель ВКР [Подпись] профессор
(подпись) (должность, учёное звание)
Любимова О.Н.
(И.О. Фамилия)
« 4 » июля 2018 г.

Назначен рецензент _____
(учёное звание)

(Фамилия Имя Отчество)

Защищена в ГЭК с оценкой отлично

Секретарь ГЭК

[Подпись] А.А. Ратников
(подпись)
« 04 » июля 2018 г.

«Допустить к защите»

Заведующий кафедрой, доцент

[Подпись] А.А. Бочарова
(подпись)
« 14 » июля 2018 г.

УТВЕРЖДАЮ
Директор Инженерной школы

[Подпись] / Беккер А.Т. /
Подпись Ф.И.О.
« 18 » июля 2018 г.

материалах данной выпускной квалификационной работы не
содержатся сведения, составляющие государственную тайну,
сведения, подлежащие экспортному контролю.

Уполномоченный по экспортному контролю

_____/ _____ / « _____ » _____ 201 г.
Ф.И.О. Подпись

Оглавление.

Введение.....	2
Глава 1. Постановка задачи.....	4
1.1. Результаты экспериментальных исследований получения спаев стекла со сталью.....	4
1.2 Общие представления о диффузии и ее роли в физико-химических процессах.	8
Глава 2. Математическое моделирование.	24
2.1. Модель 1. Задача о распределении концентрации в слое конечной толщины с ненулевой начальной концентрацией и смешанными граничными условиями (отражающая стенка-слева и постоянный поток-справа). Аналитическое решение.	24
2.2. Модель 2. Задача о распределении концентрации в слое конечной толщины с ненулевой начальной концентрацией с учетом химической реакции. Численное решение.....	28
2.3. Модель 3. Задача о распределении концентрации из слоя конечной толщины с ненулевой начальной концентрацией в слой с нулевой начальной концентрацией при условии сопряжения концентрации на границах разных слоев (с постоянными и переменными коэффициентами концентрации) (2 слоя).	31
2.4. Модель 4. Задача о распределении концентрации из слоя конечной толщины с ненулевой начальной концентрацией в слой с нулевой начальной концентрацией при условии сопряжения концентрации на границах разных слоев и переменным диффузионным коэффициентом (3 слоя).	38
2.5. Модель 5. Одномерная задача о распределении концентрации из слоя конечной толщины с ненулевой начальной концентрацией в бесконечный слой с нулевой начальной концентрацией с учетом разрыва на границах разных фаз, условие Стефана.	45
Заключение.	52
Список литературы.	53

Введение.

Спаи стекла и керамики с металлом в основном уже используются как:

1. корпуса для электроники и фотоники; корпуса для датчиков и медицинских изделий;
2. высоковакуумные корпуса [1-2].

Кроме этого, технологию спаивания стекла со сталью предлагается использовать при получении нового стеклометаллического композита [3-8].

Экспериментально и теоретически исследованы соединения на основе стекла и керамики и алюминия, меди, никеля, кобальта, платины и молибдена [1-2]. Теоретические основы соединения стекла и керамики с металлами были заложены в работах Преснова В.А. [9]. Получение спаев стекла со сталью затруднено процессами оксидирования во время температурной обработки на стали, при литературном обзоре не найдено работ, кроме [10-12], исследующих зону соединения стекла и стали. А между тем развитая технология получения соединений стекла и стали позволила бы понизить стоимость отдельных узлов в конструкциях, использующих вакуумноплотные спаи, а также решить отдельные технологические проблемы по созданию нового конструкционного материала – стеклометаллокомпозита.

Целью исследования является подбор математической модели, адекватно описывающей физико-химические процессы, проходящие на границе соединения стекла и стали.

Задачи исследования:

- 1) обзор и знакомство с методами математического описания диффузионных процессов при соединении разнородных материалов;

2) Постановка краевой задачи тепло-массопереноса в спае с учётом экспериментальных результатов микроскопических исследований зоны соединения стекла и стали;

3) Получение решения поставленной краевой задачи, численное моделирование и сравнение с результатами экспериментальных исследований.

Глава 1. Постановка задачи.

1.1. Результаты экспериментальных исследований получения спаев стекла со сталью.

Моделирование распределения катионов железа в стекле рассматривается сразу после этапа образования физического контакта с учетом результатов экспериментальных исследований структуры зоны соединения (Диссертация Морковина А.В., статьи Любимовой О.Н. и Морковина А.В. [7,12]). Замечено, что причиной и непосредственным участником диффузионных процессов является оксидный слой на стальной поверхности, который в зависимости от обработки имеет разную толщину и структуру. При микроскопических исследованиях в этих образцах замечено наличие двух разных по концентрации и структуре фаз: малой толщины (до 5 мкм) кристаллической с высоким содержанием железа (Рис. 1.1.1) и более протяженной аморфной с более низким содержанием железа (Рис 1.1.2). После дополнительной обработки стальной поверхности при микроскопических исследованиях наблюдается только аморфная фаза, в которой концентрация железа равномерно убывает по мере удаления от зоны соединения (Рис 1.1.2).



Рис. 1.1.1. Микроструктура зоны соединения I (OLYMPUS LEXT OLS 4100), $T_g=800$ °C, $t_g=100$ мин.

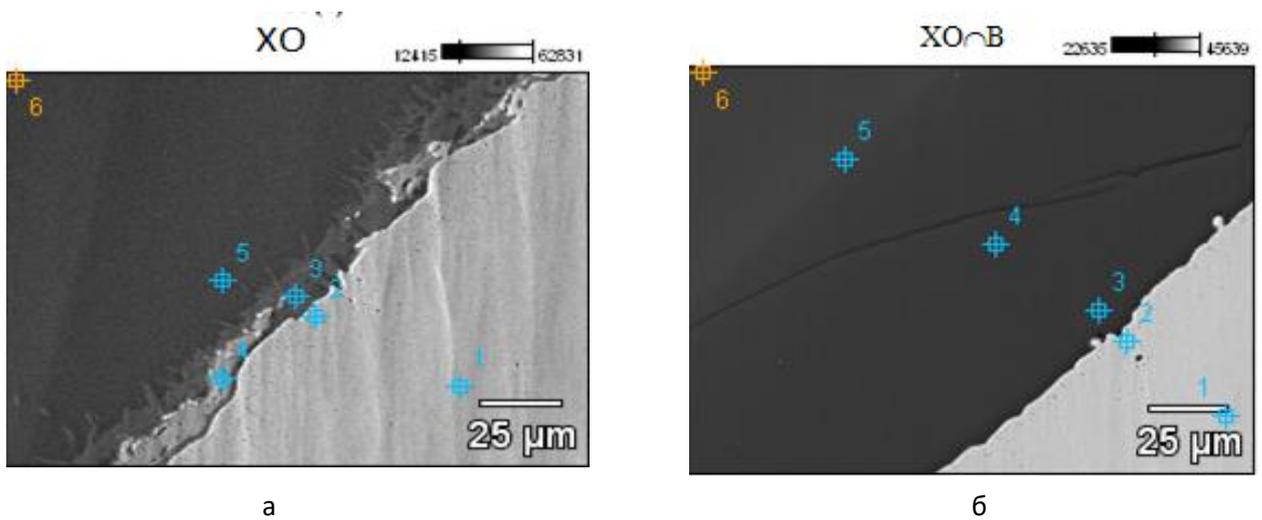


Рис. 1.1.2. Микроструктура зоны соединения (Hitachi S-3400N): а) без обработки; б) с дополнительной обработкой.

С одной стороны, разные структуры требуют, по существу, различных подходов к моделированию диффузионных процессов, позволяющих учитывать возможность реализации выделения фаз с разрывами на границах разных фаз. Однако, анализ экспериментальных данных позволяет выделить общие закономерности образования диффузионной зоны, в обоих случаях она является прежде всего следствием растворения слоя оксида железа в расплаве стекла.

Таблица 1.1. Аналитические данные спектрального анализа в точках Рис. 1.1.3 (Hitachi S-3400N).

№ точек	1	2	3	4	5	6
Рис. 1.2 а, Fe (%, масс.)	98,55	98,74	39,64	78,74	13,47	5,06
Рис. 1.2 б, Fe (%, масс.)	98,68	97,95	5,29	5,16	3,91	0,39

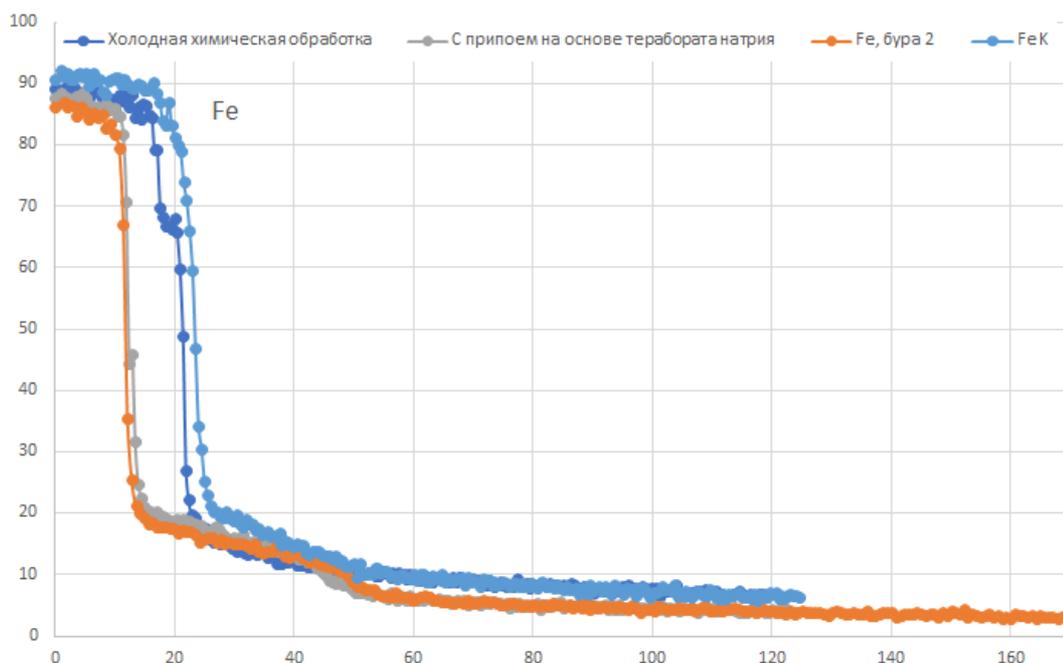


Рис. 1.1.3. Аналитические данные спектрального анализа при линейном сканировании (условное (без учета бора) массовое содержание в % Fe) и схемы проведения линейного сканирования.

Аналитическая обработка профилей интенсивности при линейном сканировании для разных времен выдержки (рис. 1.1.3) позволяет выделить типичные зависимости для разных способов обработки поверхности, можно предположить, что изменение концентрации железа в зоне соединения будет происходить по схемам на рис. 1.1.4.

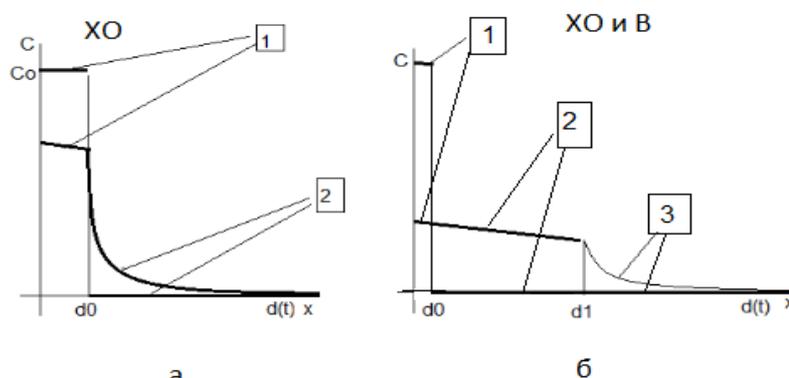


Рис. 1.1.4. Схема механизма диффузии, распределение концентрации железа в начальный и конечный по температурной обработке моменты времени: C_0 и d_0 – заданные начальная концентрация и ширина слоя оксида железа в стекле, d_1 – ширина слоя тетрабората натрия, $d(t)$ – граница зоны стекла, насыщенного железом; 1, 2 и 3 отмечены слои, которые отличаются по значению диффузионного коэффициента.

В данной работе требуется подобрать краевые задачи массопереноса, описывающие распределение концентрации железа по схемам, представленным на рис. 1.1.4.

1.2 Общие представления о диффузии и ее роли в физико-химических процессах.

В гетерогенной системе химическая реакция может быть локализована в одной или нескольких фазах и на поверхностях раздела фаз. В соответствии с этим возникают различные задачи диффузионной кинетики, особенности которых определяются методом локализации реакции и механизмами диффузии в различных фазах.

Наиболее быстро диффузия протекает в газах. Если бы диффузия в газах определялась лишь тепловым движением молекул, то она бы протекала практически мгновенно. Вследствие хаотичного движения, молекулы сталкиваются друг с другом, что приводит к значительному увеличению проходимого ими пути в сравнении с расстоянием между двумя точками.

В жидкостях диффузия идет существенно медленнее. Сущность диффузионного механизма массопереноса в жидкостях сводится к тому, что молекулы вырываются из окружения одними частицами и скачком переходят в окружение других.

Особенно медленно процесс диффузии протекает в твердых телах.

Как правило, выделяют два основных механизма диффузии: вакансионный, когда атомы перемещаются только по свободным узлам кристаллической решетки, и механизм внедрения, когда атомы перемещаются по междоузлиям. Первый механизм свойственен процессу диффузии металлов друг в друге, когда размеры атомов сравнимы. Вторым механизмом более свойственна диффузия газов в металлах.

В целом, физика диффузионных процессов является самостоятельным разделом физики твердых тел. Теория диффузии в твердых средах основана на фундаментальных представлениях физической кинетики и неравновесной термодинамики, а также тесно связана с теориями дефектов структуры.

В случае поликристаллических и многофазных материалов, кроме объемной диффузии, выделяют еще диффузию по границам зерен и фаз. Вследствие особого характера границ, их энергетических характеристик и особой структуры вещества в их окрестности, диффузия вдоль границ раздела фаз представляет самостоятельный интерес.

Наиболее общим законом диффузии в телах различной природы является экспериментальный закон Фика:

$$J = -\rho D \text{grad } C, \quad (1.2.1)$$

в соответствии с которым поток массы компонента пропорционален градиенту его концентрации. Диффузионный поток компонента определяется так:

$$j = -D \text{grad } C.$$

Первая величина измеряется в кг/(м²с) или в г/(см²с). Вторая – в см/с.

В обоих равенствах C – массовая концентрация компонента, а D – диффузионный коэффициент, м²/с или см²/с.

Коэффициент диффузии зависит от температуры в соответствии с законом Аррениуса

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{E_D}{RT}\right)},$$

подобным закону Аррениуса для скорости химической реакции. В уравнении E_D – энергия активации диффузии, D_0 – предэкспонент, R – постоянная Больцмана, T – температура.

Аналогичные соотношения можно записать, выражая количество вещества в системе с помощью иных единиц измерения.

Закон Фика внешне очень напоминает закон Фурье: процессы диффузии и теплопроводности описываются подобными законами.

Подобными также оказываются дифференциальные уравнения, требующиеся для описания этих процессов.

Так, уравнение диффузии в неподвижной среде имеет следующий вид:

$$\rho \frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div} (D\rho \operatorname{grad} T) + \sigma',$$

где σ' – сумма источников и стоков компонента в объеме, например, вследствие химической реакции.

Если плотность вещества не изменяется, то

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div} (D \operatorname{grad} T) + \sigma, \text{ где } \sigma = \frac{\sigma'}{\rho},$$

или в декартовой системе координат

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) + \sigma.$$

Одномерное уравнение диффузии при условии постоянства коэффициента диффузии (например, в изотермических условиях) имеет следующий вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \sigma. \quad (1.2.2)$$

Аналогом коэффициента диффузии в теории теплопроводности является коэффициент температуропроводности

$$a = \frac{\lambda}{c\rho}.$$

Для газов в обычных условиях типично

$$Le = \frac{D}{a} \sim 1.$$

Для твердых тел отношение коэффициентов диффузии и температуропроводности $Le \ll 1$. Эта величина носит название числа Льюиса.

При описании диффузионных процессов, кроме числа, Льюиса, большое значение имеют такие числа подобия как число Шервуда или диффузионное число Нуссельта:

$$Sh \equiv Nu_D = \frac{\beta d}{D},$$

где d – характерный линейный размер, β – коэффициент массоотдачи в соотношении

$$j = \beta \Delta C,$$

аналогичному закону теплообмена Ньютона-Рихмана ΔC – разность концентраций; критерий Шмидта (аналог числа Прандтля для процессов теплообмена):

$$Sc = \frac{\nu}{D},$$

где ν – коэффициент кинематической вязкости. Вид зависимости

$$St = St(Re, Sc)$$

устанавливается на основе анализа данных эксперимента или решения частных задач массообмена [13].

В теории многокомпонентной диффузии большое значение имеет так называемый обобщенный закон Фика, который можно представить следующим образом:

$$j_i = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \text{grad } T_j, i = 1, 2, \dots, n, \quad (1.2.3)$$

где n – число компонентов многокомпонентной системы (независимы из которых только $n - 1$), D_{ij} – парциальные коэффициенты диффузии. В теории диффузии показывается, что из n диффузионных потоков независимы также только $n - 1$ поток.

Уравнение обобщенного закона Фика (1.2.3) говорит, что поток каждого компонента пропорционален градиентам концентраций всех независимых компонентов.

Известны и более сложные механизмы переноса массы (термодиффузия, бародиффузия, диффузия под воздействием градиента напряжений, конвективный массоперенос).

Большинство процессов в конденсированных системах являются гетерогенными, т.е. происходят в различных соприкасающихся фазах, отделенных друг от друга поверхностью раздела. Химические и фазовые превращения в таких системах неизбежно связаны с диффузией или иными механизмами массопереноса. Примерами таких процессов могут быть восстановление твердых оксидов углеродом, перераспределение элементов между металлом и шлаком, растворение и выделение газов из металла и шлака, растворение твердых тел в жидкостях, превращения в металлах и сплавах, сопровождающиеся диффузионным переносом вещества, процессы химико-термической обработки, рекристаллизации и т.д. Всюду диффузия является одной из стадий гетерогенного процесса.

Так, металлический лом в настоящее время составляет большую часть механической шихты, используемой в сталеплавильном производстве. Процесс плавления скрапа составляет значительную часть общего времени плавки. Механизм процесса достаточно сложен, так как течение его определяется совокупностью тепловых и диффузионных явлений и зависит от большого числа параметров. Можно принять, что плавление стали в расплавленном чугуна, температура которого ниже температуры плавления

стали, включает три стадии: диффузионный перенос углерода через пограничный слой из расплава к поверхности раздела фаз чугун – сталь; насыщение углеродом поверхностного слоя стали и теплообмен между расплавом и твердой фазой. Диффузия углерода является необходимым звеном процесса, так как увеличение концентрации углерода в стали понижает температуру ее плавления, и скорость диффузионного переноса в основном определяется скоростью процесса.

Свойства металлов при повышенных температурах ($T \geq T_s$, T_s – температура плавления) существенно определяются стабильностью их структуры. Последняя, в свою очередь, зависит от скорости диффузионного перемещения атомов; с повышением температуры роль диффузионных процессов возрастает по сравнению со всеми другими механизмами структурообразования и пластической деформации.

Процессы диффузионного роста частиц определяют кинетику распада пересыщенных твердых растворов на первой стадии, когда пересыщение велико, и, наряду с ростом ранее возникших зародышей, продолжается флуктуационное образование зародышей частиц новой фазы в различных точках раствора. На стадии, когда частицы возникшей фазы достаточно велики, пересыщение мало, новые частицы уже не образуются, скорость процесса распада раствора определяется коагуляцией частиц новой фазы, также лимитируемой диффузией.

Диффузия определяет скорость процесса ползучести на ее установившейся стадии, когда энергия активации ползучести близка к энергии активации диффузии.

Процесс спекания (уплотнения пористого тела в области высоких температур) является сложным технологическим процессом, включающим в себя различные физико-химические стадии, немалую роль в которых играет диффузия и процессы на границах раздела фаз.

Процессом диффузии и сопутствующими явлениями (адсорбцией, объемными реакциями и др.) в значительной степени определяется реальное распределение элементов, химических соединений и фаз, обеспечивающих то или иное распределение физических свойств сложных материалов, при обработке поверхностей и нанесении покрытий.

Роль диффузии и ее механизмы в условиях обработки и получения материалов весьма разнообразны.

Несмотря на сложность и взаимообусловленность различных физико-химических процессов, наблюдающихся при химико-термической обработке поверхностей и нанесении покрытий, качественное представление о роли диффузионных процессов в поверхностном слое можно получить на основе достаточно простых моделей, в которых анализируются различные физические ситуации [14].

Величина коэффициента диффузии для интересующей исследователя пары диффундирующее вещество – среда чаще всего измеряется экспериментально. Однако, коэффициент диффузии можно оценить по порядку величины из простых модельных соображений.

Учитывая, что среднее смещение частицы при ее случайном блуждании

$$\overline{L^2} = Dt ,$$

коэффициент диффузии молекул в газовой фазе может быть выражен в следующем виде:

$$D = \frac{1}{3} \bar{l} \bar{v} = \frac{1}{3} \frac{\bar{l}}{\bar{\tau}} = \frac{1}{3} \bar{v}^2 \bar{\tau} , \quad (1.2.4)$$

где \bar{l} , \bar{v} и $\bar{\tau}$ – средние величины длины свободного пробега, скорости и времени между столкновениями.

Учитывая зависимость средней скорости молекулы от температуры, а также зависимость длины свободного пробега от давления, из (1.2.4) следует, что в газовой фазе коэффициент диффузии прямо пропорционален температуре в степени $\frac{1}{2}$ и обратно пропорционален давлению газа.

Рассмотрим теперь процесс диффузии примесных молекул внедрения в кристалле. Пусть на двух соседних плоскостях в кристалле расположены примесные молекулы с поверхностной концентрацией n_1 и n_2 соответственно. Рассматриваемые плоскости находятся на расстоянии параметра решетки l друг от друга. Соответствующая поверхностной концентрации объемная концентрация C может быть рассчитана из соотношения:

$$n = lC.$$

Диффузионный поток в такой модели есть результат перескоков диффундирующих молекул с одной плоскости на другую. Число таких перескоков с каждой из плоскостей пропорционально концентрации молекул на этой плоскости и вероятности перескока для одной молекулы в единицу времени v . Тогда суммарный диффузионный поток может быть выражен следующим образом:

$$j = (n_1 - n_2) \frac{v}{6} \quad (1.2.5)$$

В этом выражении учтено, что скачки направлены случайным образом по всем шести направлениям в кристалле, и в результате только каждый шестой направлен в нужную сторону. Если теперь оценить разность $(n_1 - n_2)$ как

$$(n_1 - n_2) = -l \frac{\partial n}{\partial x}$$

и перейти к объемным концентрациям C , получим:

$$j = -\frac{vl^2}{6} \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (1.2.6)$$

Из формулы (1.2.6) видно, что коэффициент диффузии для такой модели может быть оценен с помощью соотношения

$$D = \frac{vl^2}{6} \quad (1.2.7)$$

Для оценки коэффициента диффузии крупных молекул в жидких растворах часто применяется формула Стокса-Эйнштейна. Для ее вывода определим величину U подвижности молекулы с помощью соотношения

$$U = \frac{V}{F}, \quad (1.2.8)$$

где V – стационарная скорость перемещения частицы в вязкой среде под действием силы F .

Теперь рассмотрим следующий мысленный эксперимент. Пусть в единице объема вязкой среды находится n_0 молекул веществ, на каждую из которых действует сила, созданная наложенным на среду потенциалом φ . За счет этой силы молекулы перемещаются в одну и ту же сторону, тем самым создается градиент концентраций. Наличие градиента концентраций вызывает диффузию молекул, направленную в сторону, противоположную направлению приложенной силы. В таком эксперименте через некоторое время должен установиться стационарный профиль концентрации вещества в среде. Это стационарное состояние будет обеспечиваться равенством потока, вызванного приложенной к частицам силы, и противоположно направлению диффузионного потока. Используя (1.2.8) выразим поток, вызванный приложенной силой, как

$$Vn = UFn \quad (1.2.9)$$

и запишем условие стационарности:

$$UFn - D \frac{dn}{dx} = 0. \quad (1.2.10)$$

Выразим силу F как градиент потенциала φ . Тогда уравнение (1.2.10) примет вид:

$$U \frac{d\varphi}{dx} n - D \frac{dn}{dx} = 0 . \quad (1.2.11)$$

Поделив это уравнение на n , после интегрирования получим:

$$U\varphi + D \ln(n) = 0 , \quad (1.2.12)$$

т.е. для распределения молекул по образцу мы получили выражение:

$$n = n_0 e^{\left(-\frac{U\varphi}{D}\right)} . \quad (1.2.13)$$

С другой стороны, заметим, что равновесное распределение молекул в заданном потенциале описывается распределением Больцмана:

$$n = n_0 e^{\left(-\frac{\varphi}{kT}\right)} . \quad (1.2.14)$$

Сравнивая уравнения (1.2.13) и (1.2.14), получим соотношение

$$D = UkT , \quad (1.2.15)$$

которое носит имя Эйнштейна. Это соотношение связывает подвижность молекулы, как она определена в (1.2.8), с коэффициентом диффузии и температурой.

Поскольку величина подвижности U не всегда легко определяется, воспользуемся формулой Стокса для силы сопротивления, испытываемой макроскопическим шариком при движении в вязкой жидкости:

$$F = 6\pi\eta Rv , \quad (1.2.16)$$

где η – вязкость жидкости, R – радиус шарика, v – его скорость.

Подставляя (1.2.8) и (1.2.16) в (1.2.15), получим формулу Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} , \quad (1.2.17)$$

которая широко используется для оценки коэффициента диффузии в жидкостях. Зависимость η от температуры и концентрации приведена на рис. 1.2.1.

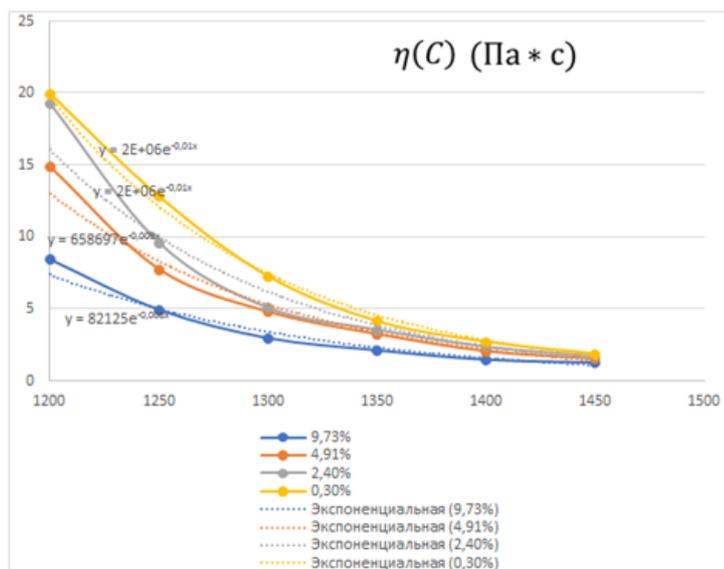


Рис. 1.2.1. Зависимость вязкости от температуры и концентрации железа [11].

Очевидно, что использование макроскопических величин и закономерностей для характеристики движения молекул не может дать очень точных результатов. Иногда для приближения результатов расчета к эксперименту коэффициент в формуле (1.2.17) заменяют коэффициентом 4. Часто также предполагают, что микроскопическая вязкость, характерная для молекулярных движений, ниже, чем вязкость, измеренная в макроскопических экспериментах. Несмотря на необходимость таких чисто эмпирических поправок, формула Стокса-Эйнштейна дает правильные по порядку величины оценки коэффициента диффузии.

При анализе скорости химической реакции кроме поступательной диффузии иногда приходится учитывать вращательные диффузионные движения. В случае диффузионного вращения выражение Стокса-Эйнштейна выглядит следующим образом:

$$D = \frac{kT}{8\pi\eta R^3}. \quad (1.2.18)$$

Характерной особенностью гетерогенных процессов является их многостадийность. Наиболее типична ситуация, когда гетерогенный процесс

в двух соприкасающихся фазах включает три стадии: диффузионный подвод вещества к границе раздела фаз, химическую реакцию (или адсорбцию) на границе раздела и отвод продуктов превращения (тоже, как правило, диффузионный).

Если процесс протекает в несколько последовательных стадий, то суммарная скорость процесса определяется его медленной стадией, которая является контролирующей.

Пусть в области $x < 0$ (внешней области) осуществляется диффузионный подвод вещества к поверхности $x = 0$, на которой происходит химическая реакция первого порядка. Тогда при $x < 0$ справедливо уравнение

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (1.2.19)$$

где D_1 – коэффициент диффузии во внешней области.

Примем, что в слое толщиной Δ , прилегающем к поверхности $x = 0$, установилось стационарное состояние, причем

$$C(-\Delta, t) = C_0,$$

а $C(0, t) = C'$.

На поверхности $x = 0$ происходит химическая реакция первого порядка со скоростью $\varphi = kC'$.

В стационарном состоянии все количество вещества, приходящее в единицу объема к поверхности $x = 0$ в единицу времени, полностью тратится в реакции, что отражает равенство

$$kC' = \beta(C_0 - C'), \quad (1.2.20)$$

где β – коэффициент массоотдачи, величина которого определяется величиной коэффициента диффузии D_1 . Из равенства (1.2.20) следует значение концентрации на поверхности:

$$C' = \frac{\beta C_0}{k + \beta}. \quad (1.2.21)$$

Тогда скорость гетерогенного процесса есть

$$\varphi = \frac{\beta k C_0}{k + \beta}. \quad (1.2.22)$$

Процесс может протекать по-разному, в зависимости от того, какая стадия является медленной.

Если медленным является повод вещества к поверхности $x=0$, то

$$\beta \ll k, C' \ll C_0 \text{ и } \varphi = \beta C_0,$$

т.е. скорость суммарного процесса определяется коэффициентом массопередачи или коэффициентом внешней диффузии. Говорят, что процесс контролируется внешней диффузией или находится во внешней диффузионной области.

Если медленной является химическая реакция на поверхности, то

$$\beta \gg k, C' \approx C_0 \text{ и } \varphi = k C_0,$$

т.е. скорость суммарного процесса определяется скоростью химической реакции. Говорят, что процесс находится в кинетической области.

Изменим задачу, добавив диффузию во внутренней области ($x>0$) с коэффициентом диффузии D , причем примем, что реакция может происходить во всей внутренней области, а не только на поверхности раздела. Следовательно, реакция и диффузия во внутренней области происходят параллельно, а в случае параллельных процессов суммарная скорость определяется быстрой стадией. По отношению к внешней диффузии оба процесса являются последовательными.

С учетом химической реакции уравнение, описывающее изменение концентрации во внутренней области, имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + kC .$$

Решение этого уравнения для стационарного состояния ($\frac{\partial C}{\partial t} = 0$) с учетом условий $C(\infty, t) = 0$ и $C(0, t) = C'$ есть

$$C = C' e^{\left(-\sqrt{\frac{k}{D}}x\right)} . \quad (1.2.23)$$

Обычно за глубину диффузии δ принимают расстояние, на котором концентрация уменьшается в e раз. Поэтому при одновременном протекании диффузии и химической реакции имеем

$$\delta = \sqrt{\frac{D}{k}} .$$

Суммарная скорость процесса определяется потоком через единицу поверхности:

$$j_{x=0} = -D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = C' \sqrt{Dk} = C' \frac{D}{\delta} . \quad (1.2.24)$$

Следовательно, эффективный коэффициент k_{eff} , характеризующий скорость процесса по уравнению $\varphi = kC'$, есть

$$k_{eff} = \sqrt{Dk} = \frac{D}{\delta} , \quad (1.2.25)$$

а эффективная энергия активации равна полусумме энергий активации диффузии во внутренней области E_D и энергии активации химической реакции E_a .

Приравнивая поток (1.2.24) потоку из внешней области (т.е. полагая, что сколько вещества подводится к поверхности $x=0$, столько же перерабатывается во внутренней области), найдем

$$\beta \Delta(C_0 - C') = C' \sqrt{Dk} .$$

Тогда, концентрация на поверхности раздела следует их соотношения

$$C' = \frac{\beta \Delta C_0}{\beta \Delta + \sqrt{Dk}}, \quad (1.2.26)$$

а поток через поверхность раздела, характеризующий суммарную скорость процесса следует из (1.2.24):

$$j_{x=0} = C' \sqrt{Dk} = \frac{\beta \Delta C_0 \sqrt{Dk}}{\beta \Delta + \sqrt{Dk}}. \quad (1.2.27)$$

Отсюда находится эффективный коэффициент диффузии

$$D_{eff} = \frac{\sqrt{Dk} \beta \Delta}{\sqrt{Dk} + \beta \Delta} = \frac{D \beta \Delta \delta}{D + \beta \Delta \delta}. \quad (1.2.28)$$

Процесс опять протекает по-разному в зависимости от того, какая стадия является медленной.

Если медленным является подвод вещества к границе раздела, то процесс контролирует внешняя диффузия. В этом случае имеем

$$\beta \Delta \ll \sqrt{Dk}, C' \ll C_0, j_{x=0} = \beta \Delta C_0.$$

Если медленным является процесс во внутренней области, то справедлива оценка

$$\beta \Delta \gg \sqrt{Dk} \text{ или } \beta \Delta \delta \gg D,$$

тогда

$$C' \approx C_0, \quad j_{x=0} = C_0 \sqrt{Dk} = \frac{C_0 D}{\delta}.$$

Здесь важно соотношение между константами внутренней диффузии и реакции. Введем характерный геометрический размер для внутренней области. Это может быть, например, размер зерна d . Если $k \ll \frac{D}{d^2}$, т.е. медленной является химическая реакция, то $\delta \sim d$ и в зерне практически отсутствует градиент концентрации. Напротив, если $k \gg \frac{D}{d^2}$, то $\delta \ll d$ и химическая реакция «поедает» все вещество практически на поверхности.

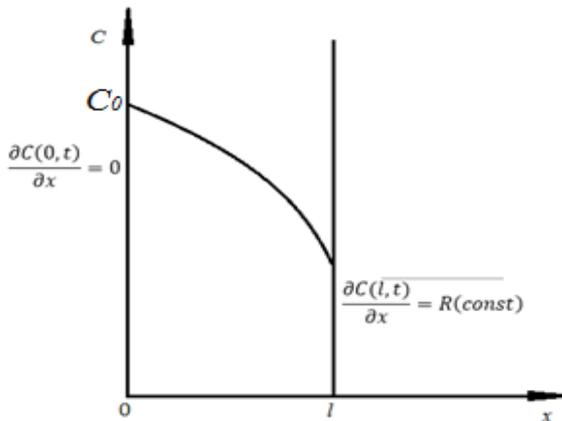
Таким образом, при протекании гетерогенного процесса в несколько последовательных стадий диффузия является контролирующей стадией, если ее скорость мала, а в несколько параллельных стадий, – если ее скорость велика.

При сопоставимых скоростях отдельных стадий суммарная скорость процесса зависит от всех составляющих [15-16].

Глава 2. Математическое моделирование.

2.1. Модель 1. Задача о распределении концентрации в слое конечной толщины с ненулевой начальной концентрацией и смешанными граничными условиями (отражающая стенка-слева и постоянный поток-справа). Аналитическое решение.

Рассмотрим слой конечной толщины l с ненулевой начальной концентрацией C_0 . На левой границе данного слоя находится отражающая стенка, а на правой задан постоянный поток, равный R (рис. 2.1.1). Запишем математическую формулировку данной задачи:



$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (2.1.1)$$

$$C(x, 0) = C_0,$$

$$\frac{\partial C(0, t)}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{\partial C(l, t)}{\partial x} = R(const). \quad (2.1.2)$$

Рис. 2.1.1. Схема задачи.

Аналитическое решение задачи (2.1.1 – 2.1.2) будет искать методом Фурье (методом разделения переменных):

$$C(x, t) = V(x) + W(x, t),$$

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right).$$

1) $D \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = 0.$

Выберем функцию $V(x)$ удовлетворяющей граничным условиям:

$$V(x) = \frac{x^2 R}{2l}.$$

Действительно, выбранная функция удовлетворяет граничным условиям из (2.1.2):

$$\frac{\partial V(l)}{\partial x} = R,$$

$$\frac{\partial V(0)}{\partial x} = 0.$$

$$2) \frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2}.$$

Запишем новые граничные и начальные условия для функции $W(x, t)$:

$$W(x, 0) = C(x, 0) - V(x) = C_0 - \frac{x^2 R}{2l},$$

$$\frac{\partial W(0, t)}{\partial x} = 0, \tag{2.1.3}$$

$$\frac{\partial W(l, t)}{\partial x} = 0.$$

Воспользуемся методом Фурье для нахождения решения дифференциального уравнения:

$$W(x, t) = X(x)T(t),$$

$$X(x)T'(t) = DT(t)X''(x),$$

$$\frac{T'(t)}{DT} = \frac{X''(x)}{X} = -\lambda^2.$$

$$2.1) X''(x) + \lambda^2 X(x) = 0.$$

Решение данного уравнения имеет вид:

$$X(x) = C_1 \sin(\lambda_n x) + C_2 \cos(\lambda_n x).$$

Из удовлетворения первого краевого условия (2.1.3) находим константу C_1 :

$$\frac{\partial X(x)}{\partial x} = \lambda_n C_1 \cos(\lambda_n x) - \lambda_n C_2 \sin(\lambda_n x)$$

$$\frac{\partial X(0)}{\partial x} = \lambda_n C_1 = 0 \Rightarrow C_1 = 0,$$

а из второго краевого условия (2.1.3) получаем характеристическое уравнение для определения собственных значений λ_n :

$$\frac{\partial X(l)}{\partial x} = -\lambda_n C_2 \sin(\lambda_n l) = 0,$$

$$\sin(\lambda_n l) = 0,$$

$$\lambda_n = \frac{\pi n}{l}, n = 0 \dots k,$$

$$X(x) = \cos(\lambda_n x).$$

$$2.2) T'(t) + \lambda^2 T(t) = 0.$$

Решая данное уравнение, получим:

$$T = A_n e^{-\lambda_n^2 D t}.$$

Из выполнения начального условия получаем аналитический вид решения задачи:

$$C(x, t) = \frac{x^2 R}{2l} + A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\lambda_n^2 D t} \cos(\lambda_n x),$$

$$\text{здесь } A_n = \frac{2}{l} \int_0^l (C_0 - \frac{x^2 R}{2l}) \cos(\lambda_n x) dx, A_0 = C_0 - \frac{lR}{6}.$$

Для аналитического решения проведен анализ результатов с разными диффузионными коэффициентами D в пределах от 10^{-6} до 10^{-9} [$\frac{m^2}{c}$] с шагом 10^{-1} и различными скоростями изменения концентрации на поверхности R в пределах от -100 до -20 [$\frac{1}{m}$] с шагом 20 . Результаты приведены на рис. 2.1.2.

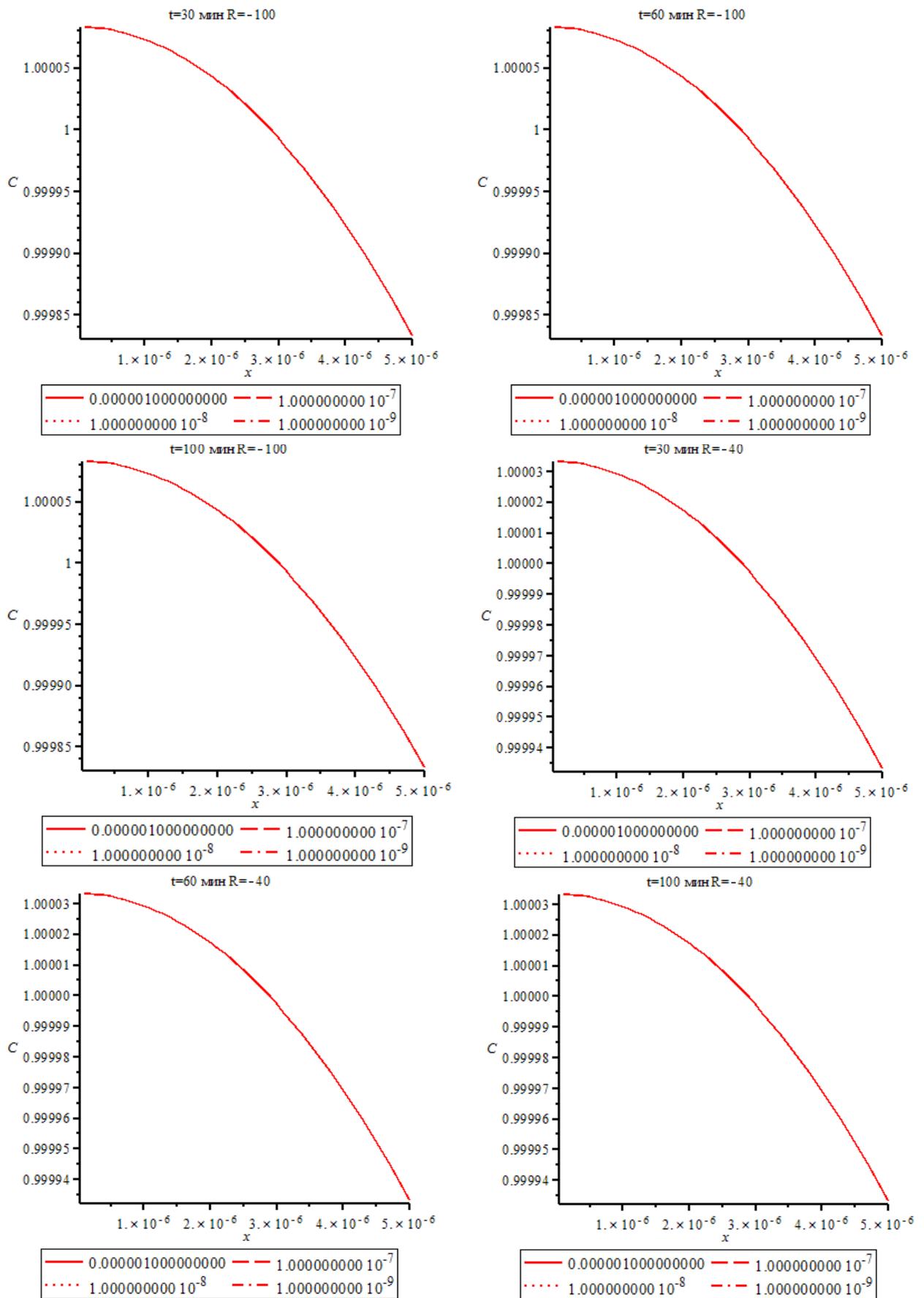
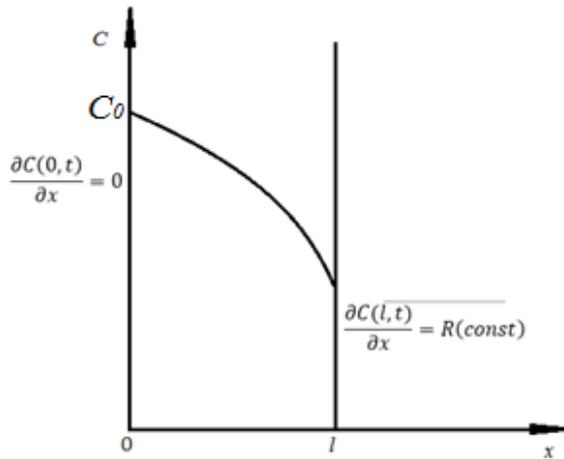


Рис. 2.1.2. Графики распределения концентрации в зависимости от коэффициента диффузии D в слое конечной длины в разные моменты времени и различной величиной потока R .

2.2. Модель 2. Задача о распределении концентрации в слое конечной толщины с ненулевой начальной концентрацией с учетом химической реакции. Численное решение.

Рассмотрим слой конечной толщины l с ненулевой начальной концентрацией C_0 . На левой границе данного слоя находится отражающая стенка, а на правой задан постоянный поток, равный R (рис. 2.2.1). Запишем математическую формулировку данной задачи с учетом химической реакции:



$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + kC, \quad (2.2.1)$$

$$C(x, 0) = C_0,$$

$$\frac{\partial C(0, t)}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{\partial C(l, t)}{\partial x} = R(const). \quad (2.2.2)$$

Рис. 2.2.1. Схема задачи.

Численное решение задачи ищем методом конечных разностей, используя сетку с постоянным шагом по координате и по времени:

$$\omega_1 = \{x(j) = j\Delta x, j = 0, \dots, M, M\Delta x = l\},$$

$$\omega_2 = \{t(i) = i\Delta t, i = 0, \dots, N, N\Delta t = \tau\},$$

где ω_1, ω_2 – расчетные области;

i, j – текущие индексы;

M, N – конечные значения индексов;

$\Delta x, \Delta t$ – значение шагов по сетке.

Используя конечно-разностные схемы, перепишем производные в следующем виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx \frac{C[m, n] - C[m, n - 1]}{\Delta t} + O(\Delta t),$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \approx \frac{C[m+1, n] - 2C[m, n] + C[m-1, n]}{\Delta x^2} + O(\Delta x^2),$$

где $O(\Delta t)$ – бесконечно малая более высокого порядка, чем Δt , а $O(\Delta x^2)$ – бесконечно малая более высокого порядка, чем Δx^2 .

Тогда поставленная задача примет следующий вид:

$$\frac{C[m, n] - C[m, n-1]}{\Delta t} = D \frac{C[m+1, n] - 2C[m, n] + C[m-1, n]}{\Delta x^2}, \quad (2.2.3)$$

$$C[m, 0] = C_0,$$

$$C[1, n] = C[0, n], \quad (2.2.4)$$

$$\frac{C[M, n] - C[M-1, n]}{\Delta x} = R.$$

Для нахождения численного решения поставленной задачи (2.2.3 – 2.2.4) воспользуемся методом прогонки, который является модификацией метода Гаусса для решения систем линейных алгебраических уравнений:

$$A[m, n] = \frac{\Delta t D}{\Delta x^2},$$

$$B[m, n] = \frac{\Delta t D}{\Delta x^2},$$

$$E[m, n] = 1 - k\Delta t + \frac{2\Delta t D}{\Delta x^2},$$

$$F[m, n] = -C[m, n-1].$$

Прямой ход метода прогонки:

$$\chi[0, n] = 1,$$

$$\nu[0, n] = 0,$$

$$\chi[M, n] = 1,$$

$$\nu[M, n] = R\Delta x,$$

$$\chi[m, n] = \frac{B[m, n]}{E[m, n] - A[m, n]\chi[m-1, n]},$$

$$\nu[m, n] = \frac{A[m, n]\nu[m-1, n] - F[m, n]}{E[m, n] - A[m, n]\chi[m-1, n]}.$$

Обратный ход метода прогонки:

$$C[M, n] = \frac{v[M, n] + \chi[M, n]v[M - 1, n]}{1 - \chi[M, n]\chi[M - 1, n]},$$

$$m = M - 1 \dots 1,$$

$$C[m, n] = \chi[m, n]C[m + 1, n] + v[m, n].$$

Для численного решения проведен анализ результатов с разными диффузионными коэффициентами D и различными скоростями изменения концентрации на поверхности R . Результаты приведены на рис. 2.2.2.

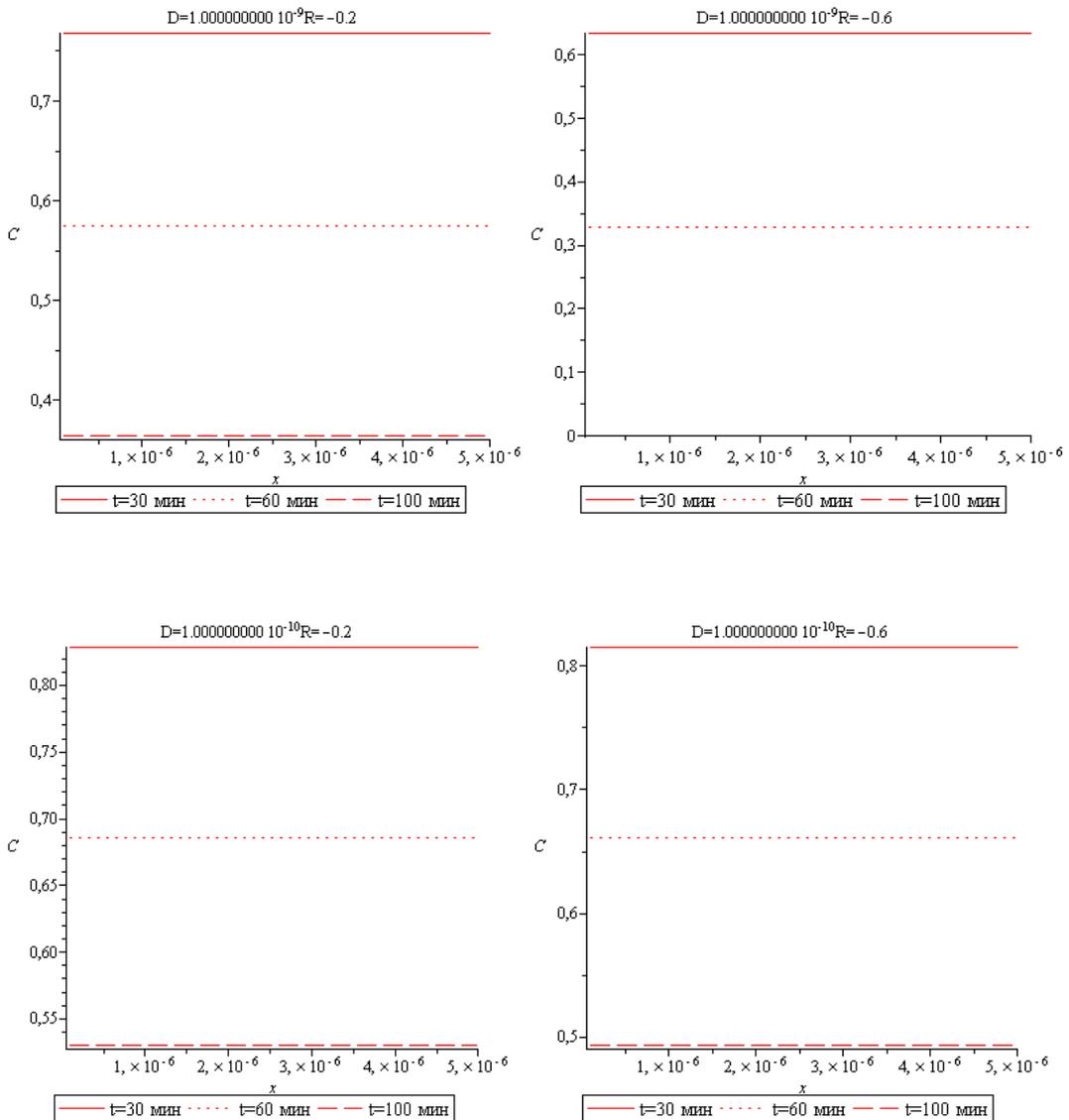


Рис. 2.2.2. Графики распределения концентрации в зависимости от коэффициента диффузии D в слое конечной длины в разные моменты времени и различной величиной потока R с учетом химической реакции.

2.3. Модель 3. Задача о распределении концентрации из слоя конечной толщины с ненулевой начальной концентрацией в слой с нулевой начальной концентрацией при условии сопряжения концентрации на границах разных слоев (с постоянными и переменными коэффициентами диффузии) (2 слоя).

Рассмотрим слой конечной толщины h с ненулевой начальной концентрацией C_0 , из которого происходит распределение концентрации в слой конечной толщины l с нулевой начальной концентрацией (рис.2.3.1). Запишем математическую формулировку данной задачи, приняв значение коэффициента диффузии D в обоих слоях постоянной величиной:

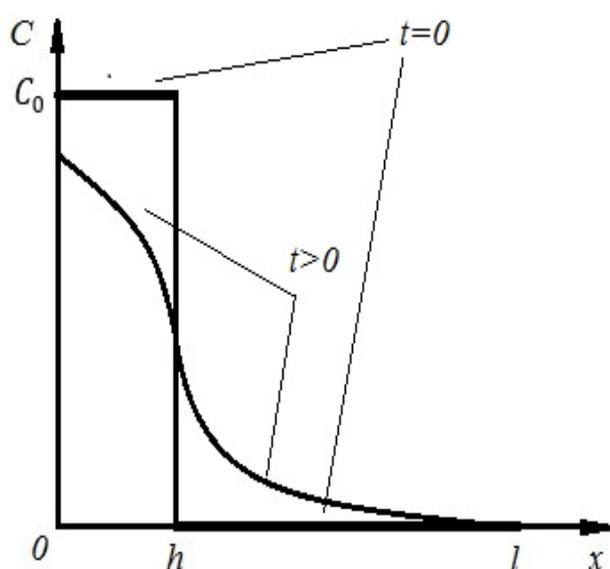


Рис. 2.3.1. Схема задачи.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \text{ при } 0 \leq x \leq h; \quad (2.3.1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_2 \frac{\partial C}{\partial x} \right) \text{ при } h \leq x \leq l;$$

$$C(x, 0) = \begin{cases} C_0, & 0 \leq x \leq h; \\ 0, & h \leq x \leq l; \end{cases}$$

$$\frac{\partial C(0, t)}{\partial x} = 0;$$

$$C|_{h-0} = C|_{h+0}; \quad (2.3.2)$$

$$D_1 \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{h-0} = D_2 \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{h+0};$$

$$C|_l = 0, \quad l \rightarrow \infty.$$

Численное решение задачи (2.3.1 – 2.3.2) будем находить, применяя метод конечных разностей, используя сетку с постоянным шагом по координате в каждом из двух слоев и постоянным шагом по времени:

$$\omega_1 = \{x(j) = j\Delta x_1, j = 0, \dots, M1, M1\Delta x_1 = h\},$$

$$\omega_2 = \{x(j) = j\Delta x_2, j = M1, \dots, M1 + M2, M1 + M2\Delta x_2 = l\},$$

$$\omega_3 = \{t(i) = i\Delta t, i = 0, \dots, N, N\Delta t = \tau\},$$

где $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ – расчетные области;

i, j – текущие индексы;

$M1, M2, N$ – конечные значения индексов;

$\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta t$ – значение шагов по сетке.

Используя конечно-разностные схемы, перепишем производные в следующем виде:

при $x \leq h$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx \frac{C[m, n] - C[m, n - 1]}{\Delta t} + O(\Delta t),$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \approx \frac{C[m + 1, n] - 2C[m, n] + C[m - 1, n]}{\Delta x_1^2} + O(\Delta x_1^2),$$

где $O(\Delta t)$ – бесконечно малая более высокого порядка, чем Δt , а $O(\Delta x_1^2)$ – бесконечно малая более высокого порядка, чем Δx_1^2 .

при $x \geq h$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx \frac{C[m, n] - C[m, n - 1]}{\Delta t} + O(\Delta t),$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \approx \frac{C[m + 1, n] - 2C[m, n] + C[m - 1, n]}{\Delta x_2^2} + O(\Delta x_2^2),$$

где $O(\Delta t)$ – бесконечно малая более высокого порядка, чем Δt , а $O(\Delta x_2^2)$ – бесконечно малая более высокого порядка, чем Δx_2^2 .

Тогда задача (2.3.1 – 2.3.2) примет вид:

при $x \leq h$:

$$\frac{C[m, n] - C[m, n - 1]}{\Delta t} = D_1 \frac{C[m + 1, n] - 2C[m, n] + C[m - 1, n]}{\Delta x_1^2},$$

при $x \geq h$:

$$\frac{C[m, n] - C[m, n - 1]}{\Delta t} = D_2 \frac{C[m + 1, n] - 2C[m, n] + C[m - 1, n]}{\Delta x_2^2},$$

на границе раздела фаз $x = h$:

$$D_1 \frac{C[m, n] - C[m, n - 1]}{\Delta x_1} = D_2 \frac{C[m, n] - C[m, n - 1]}{\Delta x_2},$$

$$C[m, 0] = C_0 \text{ при } m \in (0 \dots M1),$$

$$C[m, 0] = 0 \text{ при } m \in (M1 \dots M1 + M2).$$

Для нахождения численного решения поставленной задачи будем пользоваться методом прогонки, который является модификацией метода Гаусса для решения систем линейных алгебраических уравнений:

при $x \leq h$:

$$A[m, n] = \frac{\Delta t D_1}{\Delta x_1^2},$$

$$B[m, n] = \frac{\Delta t D_1}{\Delta x_1^2},$$

$$E[m, n] = 1 + \frac{2\Delta t D_1}{\Delta x_1^2},$$

$$F[m, n] = -C[m, n - 1];$$

при $x \geq h$:

$$A[m, n] = \frac{\Delta t D_2}{\Delta x_2^2},$$

$$B[m, n] = \frac{\Delta t D_2}{\Delta x_2^2},$$

$$E[m, n] = 1 + \frac{2\Delta t D_2}{\Delta x_2^2},$$

$$F[m, n] = -C[m, n - 1];$$

на границе раздела фаз $x = h$:

$$A[m, n] = 1 ,$$

$$B[m, n] = \frac{\Delta x_1 D_2}{\Delta x_2 D_1} ,$$

$$E[m, n] = 1 + \frac{\Delta x_1 D_2}{\Delta x_2 D_1} ,$$

$$F[m, n] = 0 ;$$

Прямой ход метода прогонки:

$$\chi[0, n] = 1 ,$$

$$v[0, n] = 0 ,$$

$$\chi[M1 + M2, n] = 0 ,$$

$$v[M1 + M2, n] = 0 ,$$

в слоях $x < h$ и $x > h$:

$$\chi[m, n] = \frac{B[m, n]}{E[m, n] - A[m, n]\chi[m - 1, n]} ,$$

$$v[m, n] = \frac{A[m, n]v[m - 1, n] - F[m, n]}{E[m, n] - A[m, n]\chi[m - 1, n]} ,$$

на границе $x = h$:

$$\chi[m, n] = 0 ,$$

$$v[m, n] = \frac{-F[m, n]}{C[m, n]} .$$

Обратный ход метода прогонки:

$$C[M1 + M2, n] = \frac{v[M1 + M2, n] + \chi[M1 + M2, n]v[M1 + M2 - 1, n]}{1 - \chi[M1 + M2, n]\chi[M1 + M2 - 1, n]} ,$$

$$m = M1 + M2 - 1 \dots 1 ,$$

$$C[m, n] = \chi[m, n]C[m + 1, n] + \nu[m, n].$$

В случае, когда диффузионный коэффициент D_2 является величиной, зависящей от концентрации C , аппроксимация параболического уравнения линейной схемы примет несколько иной вид:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Delta t} (C[m, n] - C[m, n - 1]) \\ &= \frac{1}{\Delta x_2} \left(\hat{\chi} \left[m + \frac{1}{2}, n \right] (C[m + 1, n] - C[m, n]) \right. \\ & \left. - \hat{\chi} \left[m - \frac{1}{2}, n \right] (C[m, n] - C[m - 1, n]) \right), \end{aligned}$$

где значение $\hat{\chi}$ определяется по формулам, взятым из [17]:

$$\hat{\chi} \left[m + \frac{1}{2}, n \right] = \frac{1}{2} [D_2(C[m, n - 1]) + D_2(C[m + 1, n - 1])],$$

$$\hat{\chi} \left[m - \frac{1}{2}, n \right] = \frac{1}{2} [D_2(C[m, n - 1]) + D_2(C[m - 1, n - 1])].$$

Диффузионный коэффициент D_2 определяется по формуле Стокса-Эйнштейна:

$$D_2 = \frac{kT}{6\pi\eta R},$$

где k – постоянная Больцмана, T – значение температуры, взятое из экспериментальных данных, η – значения вязкости, взятые из данных работы [11], R – размер частиц железа, взятый из эксперимента.

Для численного решения проведен анализ результатов с разными диффузионными коэффициентами D_1 в пределах от 10^{-14} до 10^{-17} $[\frac{M^2}{c}]$ с шагом 10^{-1} и коэффициентом D_2 , равным 10^{-15} $[\frac{M^2}{c}]$ (D_1 и D_2 const). Так же был проведен анализ решения при переменном диффузионном коэффициенте D_2 . Результаты приведены на рис. 2.3.2 и рис. 2.3.3.

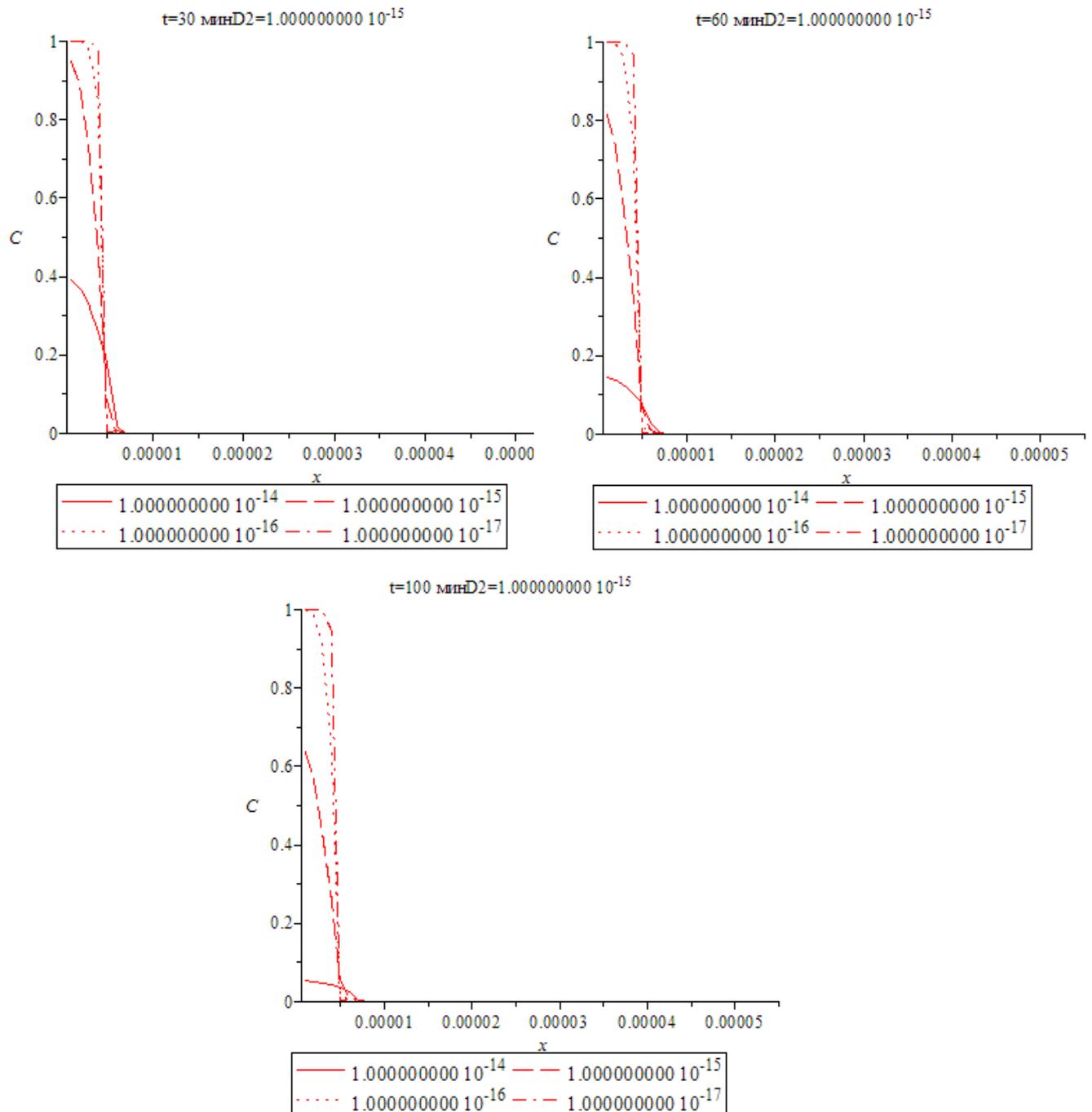


Рис. 2.3.2. Графики распределения концентрации в слоях в зависимости от коэффициента диффузии D_1 в разные моменты времени.

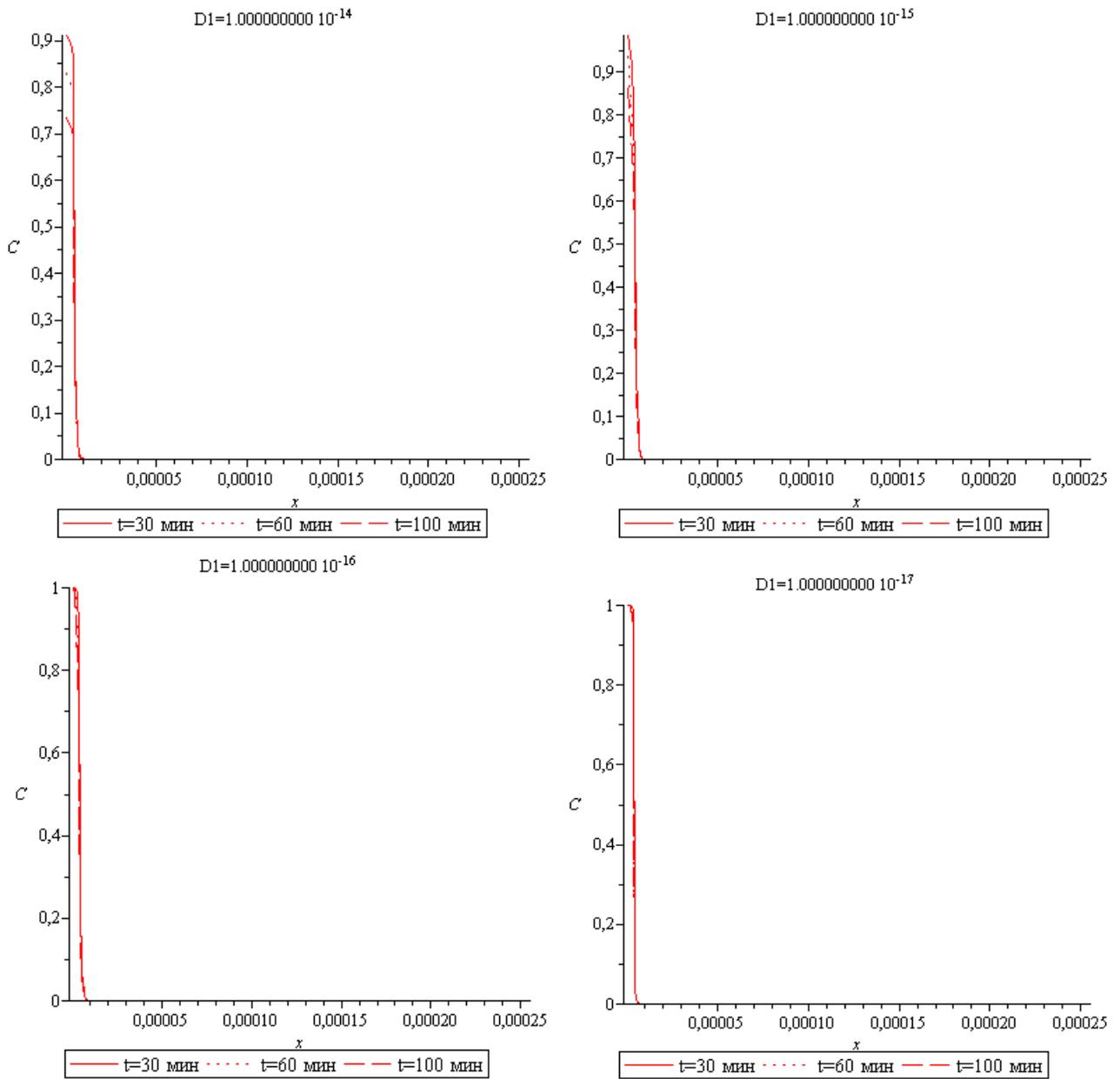


Рис. 2.3.3. Графики распределения концентрации в слоях при постоянном коэффициенте диффузии D_1 и коэффициенте D_2 , зависящем от концентрации в разные моменты времени.

2.4. Модель 4. Задача о распределении концентрации из слоя конечной толщины с ненулевой начальной концентрацией в слой с нулевой начальной концентрацией при условии сопряжения концентрации на границах разных слоев и переменным диффузионным коэффициентом (3 слоя).

Рассмотрим слой конечной толщины h с ненулевой начальной концентрацией C_0 , из которого происходит распределение концентрации в слой конечной толщины l_1 с нулевой начальной концентрацией, из которого происходит распределение в слой l_2 так же с нулевой начальной концентрацией (рис. 2.4.1).

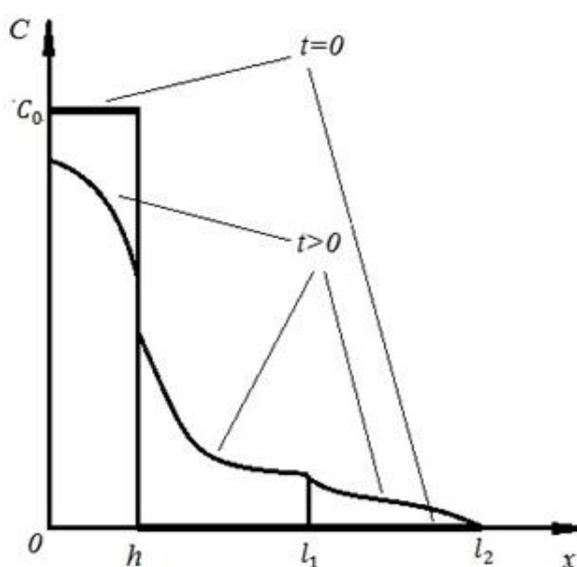


Рис. 2.4.1. Схема задачи.

Математическая формулировка данной задачи, приняв значение коэффициента диффузии D_3 переменной величиной, зависящим от вязкости стекла и связанным с ней соотношением Стокса-Энштейна по аналогии с предыдущей двухслойной задачей, будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad \text{при } 0 < x < h, \\ \frac{\partial C}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad \text{при } h < x < l_1, \\ \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D_3 \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad \text{при } l_1 < x < l_2,\end{aligned}\tag{2.4.1}$$

$$C(x, 0) = \begin{cases} C_0, & 0 \leq x \leq h; \\ 0, & h \leq x \leq l_2; \end{cases}$$

$$\frac{\partial C(0, t)}{\partial x} = 0;$$

$$C|_{h-0} = C|_{h+0};$$

$$D_1 \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{h-0} = D_2 \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{h+0}; \tag{2.4.2}$$

$$C|_{l_1-0} = C|_{l_1+0};$$

$$D_2 \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{l_1-0} = D_3(C) \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{l_1+0};$$

$$C|_{l_2} = 0, \quad l_2 \rightarrow \infty.$$

Численное решение поставленной задачи (2.4.1 – 2.4.2) будем находить с помощью метода конечных разностей, используя сетку с постоянным шагом по координате в каждом из трех слоев и постоянным шагом по времени:

$$\omega_1 = \{x(j) = j\Delta x_1, j=0, \dots, M1, M1\Delta x_1 = h\},$$

$$\omega_2 = \{x(j) = j\Delta x_2, j=M1, \dots, M1+M2, (M1+M2)\Delta x_2 = l_1\},$$

$$\omega_3 = \{x(j) = j\Delta x_2, j=M1+M2, \dots, M1+M2+M3, (M1+M2+M3)\Delta x_2 = l_2\},$$

$$\omega_4 = \{t(i) = i\Delta t, i=0, \dots, N, N\Delta t = \tau\},$$

где $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$ – расчетные области;

i, j – текущие индексы;

$M1, M2, M3, N$ – конечные значения индексов;

$\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta t$ – значение шагов по сетке.

Используя конечно-разностные схемы, перепишем производные в следующем виде:

при $x \leq h$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx \frac{C[m, n] - C[m, n - 1]}{\Delta t} + O(\Delta t),$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \approx \frac{C[m + 1, n] - 2C[m, n] + C[m - 1, n]}{\Delta x_1^2} + O(\Delta x_1^2),$$

где $O(\Delta t)$ – бесконечно малая более высокого порядка, чем Δt , а $O(\Delta x_1^2)$ – бесконечно малая более высокого порядка, чем Δx_1^2 .

при $h < x < l_1$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx \frac{C[m, n] - C[m, n - 1]}{\Delta t} + O(\Delta t),$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \approx \frac{C[m + 1, n] - 2C[m, n] + C[m - 1, n]}{\Delta x_2^2} + O(\Delta x_2^2),$$

где $O(\Delta t)$ – бесконечно малая более высокого порядка, чем Δt , а $O(\Delta x_2^2)$ – бесконечно малая более высокого порядка, чем Δx_2^2 .

при $l_1 < x \leq l_2$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx \frac{C[m, n] - C[m, n - 1]}{\Delta t} + O(\Delta t),$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \approx \frac{C[m + 1, n] - 2C[m, n] + C[m - 1, n]}{\Delta x_1^2} + O(\Delta x_1^2),$$

где $O(\Delta t)$ – бесконечно малая более высокого порядка, чем Δt , а $O(\Delta x_1^2)$ – бесконечно малая более высокого порядка, чем Δx_1^2 .

Тогда задача (2.4.1 – 2.4.2) примет вид:

при $x \leq h$:

$$\frac{C[m, n] - C[m, n - 1]}{\Delta t} = D_1 \frac{C[m + 1, n] - 2C[m, n] + C[m - 1, n]}{\Delta x_1^2},$$

при $h < x < l_1$:

$$\frac{C[m, n] - C[m, n - 1]}{\Delta t} = D_2 \frac{C[m + 1, n] - 2C[m, n] + C[m - 1, n]}{\Delta x_2^2},$$

при $l_1 < x \leq l_2$:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Delta t} (C[m, n] - C[m, n - 1]) \\ &= \frac{1}{\Delta x_2} \left(\hat{\chi} \left[m + \frac{1}{2}, n \right] (C[m + 1, n] - C[m, n]) \right. \\ & \quad \left. - \hat{\chi} \left[m - \frac{1}{2}, n \right] (C[m, n] - C[m - 1, n]) \right), \end{aligned}$$

где значение $\hat{\chi}$ определяется по формулам, взятым из [17]:

$$\hat{\chi} \left[m + \frac{1}{2}, n \right] = \frac{1}{2} [D_3(C[m, n - 1]) + D_3(C[m + 1, n - 1])],$$

$$\hat{\chi} \left[m - \frac{1}{2}, n \right] = \frac{1}{2} [D_3(C[m, n - 1]) + D_3(C[m - 1, n - 1])].$$

Диффузионный коэффициент D_2 определяется по формуле Стокса-Эйнштейна:

$$D_3 = \frac{kT}{6\pi\eta R},$$

где k – постоянная Больцмана, T – значение температуры, взятое из экспериментальных данных, η – значение вязкости, так же взятые из экспериментальных данных работы [11], R – размер частиц железа.

На границе раздела фаз при $x = h$:

$$D_1 \frac{C[m, n] - C[m, n - 1]}{\Delta x_1} = D_2 \frac{C[m, n] - C[m, n - 1]}{\Delta x_2},$$

$$C[m, 0] = C_0 \text{ при } m \in (0 \dots M1),$$

$$C[m, 0] = 0 \text{ при } m \in (M1 \dots M1 + M2);$$

На границе раздела фаз при $x = l_1$:

$$D_2 \frac{C[m, n] - C[m, n - 1]}{\Delta x_2} = D_3(C) \frac{C[m, n] - C[m, n - 1]}{\Delta x_3},$$

$$C[m, 0] = 0 \text{ при } m \in (M1 \dots M1 + M2 + M3);$$

Для нахождения численного решения поставленной задачи будем пользоваться методом прогонки для решения систем линейных алгебраических уравнений:

при $x < h$:

$$A[m, n] = \frac{\Delta t D_1}{\Delta x_1^2},$$

$$B[m, n] = \frac{\Delta t D_1}{\Delta x_1^2},$$

$$E[m, n] = 1 + \frac{2\Delta t D_1}{\Delta x_1^2},$$

$$F[m, n] = -C[m, n - 1];$$

при $h < x < l_1$:

$$A[m, n] = \frac{\Delta t D_2}{\Delta x_2^2},$$

$$B[m, n] = \frac{\Delta t D_2}{\Delta x_2^2},$$

$$E[m, n] = 1 + \frac{2\Delta t D_2}{\Delta x_2^2},$$

$$F[m, n] = -C[m, n - 1];$$

при $l_1 < x \leq l_2$:

$$A[m, n] = \frac{\Delta t}{\Delta x_2^2} \hat{\chi} \left[m - \frac{1}{2}, n \right],$$

$$B[m, n] = \frac{\Delta t}{\Delta x_2^2} \hat{\chi} \left[m + \frac{1}{2}, n \right],$$

$$E[m, n] = 1 + \frac{\Delta t}{\Delta x_2^2} \left(\hat{\chi} \left[m - \frac{1}{2}, n \right] + \hat{\chi} \left[m + \frac{1}{2}, n \right] \right),$$

$$F[m, n] = -C[m, n - 1];$$

на границе раздела фаз $x = h$:

$$A[m, n] = 1 ,$$

$$B[m, n] = \frac{\Delta x_1 D_2}{\Delta x_2 D_1} ,$$

$$E[m, n] = 1 + \frac{\Delta x_1 D_2}{\Delta x_2 D_1} ,$$

$$F[m, n] = 0 ;$$

на границе раздела фаз $x = l_1$:

$$A[M1 + M2, n] = 1 ,$$

$$B[M1 + M2, n] = \frac{D_3}{D_2} ,$$

$$E[m, n] = 1 + \frac{D_3}{D_2} ,$$

$$F[m, n] = 0 ;$$

Прямой ход метода прогонки:

$$\chi[0, n] = 1 ,$$

$$v[0, n] = 0 ,$$

$$\chi[M1 + M2 + M3, n] = 0 ,$$

$$v[M1 + M2 + M3, n] = 0 ,$$

в слое $0 < x < l_2$:

$$\chi[m, n] = \frac{B[m, n]}{E[m, n] - A[m, n]\chi[m - 1, n]} ,$$

$$v[m, n] = \frac{A[m, n]v[m - 1, n] - F[m, n]}{E[m, n] - A[m, n]\chi[m - 1, n]},$$

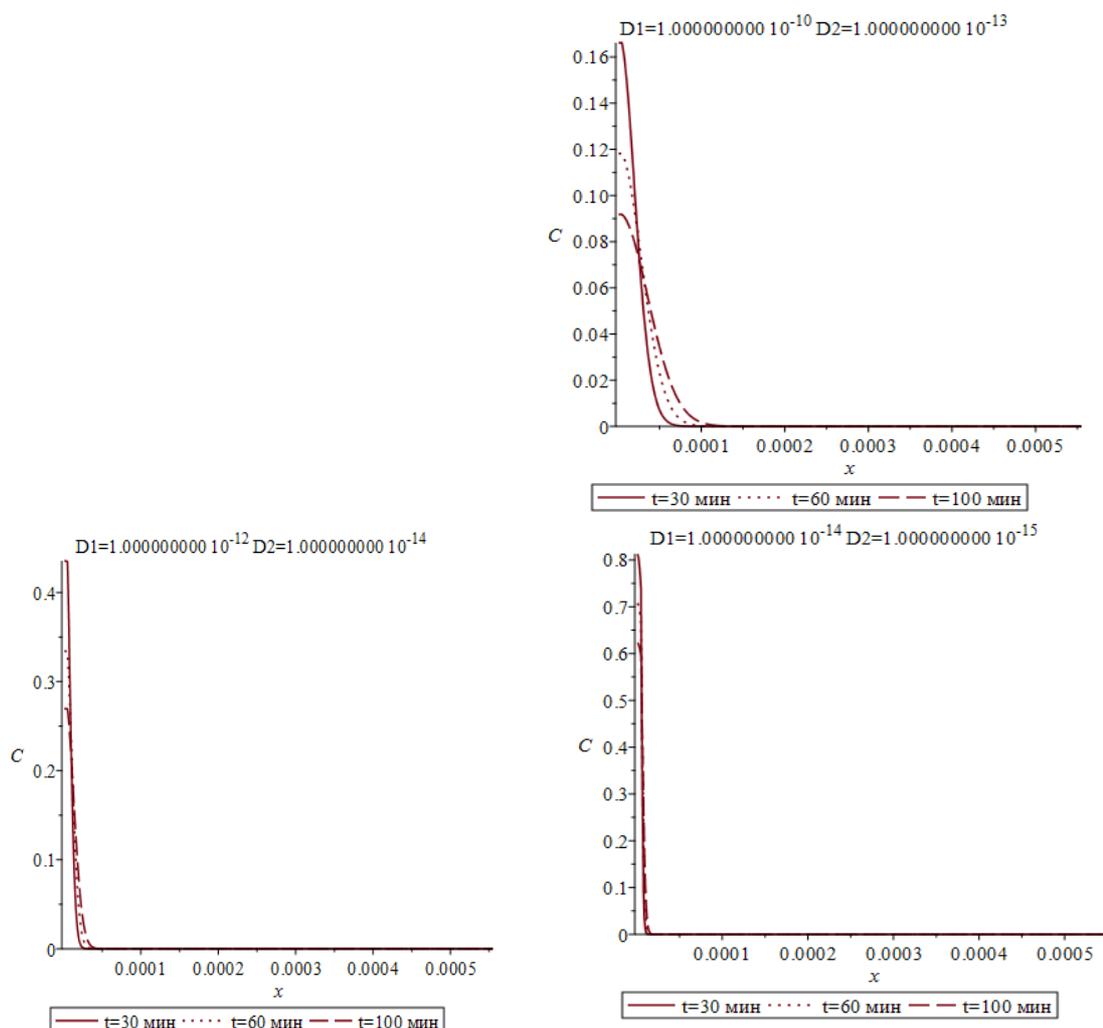
Обратный ход метода прогонки:

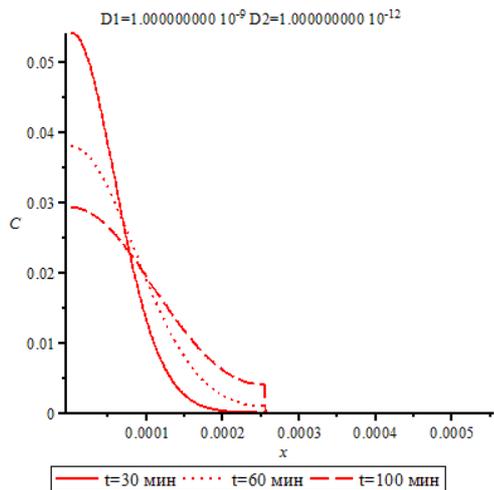
$$C[M1 + M2 + M3, n] = \frac{v[M1 + M2 + M3, n] + \chi[M1 + M2 + M3, n]v[M1 + M2 + M3 - 1, n]}{1 - \chi[M1 + M2 + M3, n]\chi[M1 + M2 + M3 - 1, n]},$$

$$m = M1 + M2 + M3 - 1 \dots 1,$$

$$C[m, n] = \chi[m, n]C[m + 1, n] + v[m, n].$$

Для найденного решения был проведен анализ результатов с заданными диффузионными коэффициентами D_1 и D_2 и переменным диффузионным коэффициентом D_3 , находимым из соотношения Стокса – Эйнштейна. Результаты приведены на рис. 2.4.2.





2.5. Модель 5. Одномерная задача о распределении концентрации из слоя конечной толщины с ненулевой начальной концентрацией в бесконечный слой с нулевой начальной концентрацией с учетом разрыва на границах разных фаз, условие Стефана.

В работе [19] представлено описание данной модели и представлено решение данной задачи.

Процессы диффузии часто сопровождаются фазовыми переходами. Фазы могут появляться и исчезать; их взаимное расположение неизвестно и изменяется со временем. Задача диффузии для случая нескольких фаз,

Рис. 2.4.2. Графики распределения концентрации в трех слоях с постоянными коэффициентами диффузии D_1 и D_2 и переменным коэффициентом D_3 , зависящим от концентрации, в разные моменты времени.

данной задачи охватывают лишь малую часть диапазона теоретически и практически важных постановок задачи. Поэтому велика значимость численных решений и эффективных численных методов. Известные методы решения разделяются на две большие группы. В методах первой группы, называемых методами с выделением межфазных границ, точно удовлетворяются граничные условия на межфазных границах – условия Стефана. Эти методы сложны и становятся практически применимыми тогда, когда фаз несколько, возможно их возникновение и исчезновение и (или) размерность задачи больше единицы. Вторую группу образуют методы, называемые методами сквозного счета. В них предполагается, что разрывное

поле, являющееся решением задачи, можно аппроксимировать непрерывным и дифференцируемым полем. При этом решение задачи Стефана сводится к решению обычной нелинейной краевой задачи для уравнения диффузии. Увеличение числа фаз и размерности задачи, учет возможности возникновения и исчезновения фаз не приводят к принципиальным усложнениям решения. Однако его точность значительно уступает точности решения задачи методами первой группы. Это обусловлено тем, что вместо межфазной границы, на которой искомая функция испытывает сильный разрыв, образуется протяженная область непрерывного изменения аппроксимирующей функции и ее производных.

Поэтому представляет интерес метод, сочетающий точность методов первой группы и простоту второй.

Процесс диффузии в многофазной среде описывается следующим образом. Пусть t – время, x_k , $k = 1, \dots, N$ – совокупность координат точки в общем случае криволинейных, N – размерность задачи. Искомая функция – концентрация диффундирующего элемента $C(t, x_k)$ – определяется из решения уравнения диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} - \nabla \cdot (D \nabla C) = 0, \quad (2.5.1)$$

где ∇ – оператор Гамильтона, $D(C)$ – коэффициент диффузии, представляющий собой некоторую известную функцию концентрации. Точкой обозначено скалярное произведение векторов.

Сформулируем условия на межфазных границах – условия Стефана. Межфазная граница – это некоторая гладкая непересекающаяся поверхность Ω . Пусть M – некоторая точка на поверхности и n – единичная нормаль к поверхности в точке M . Направление нормали выбирается так, чтобы она была направлена в сторону фазы с большим значением концентрации. Межфазная поверхность перемещается. Пусть ее скорость в точке M равна v . Обозначим область, лежащую впереди поверхности раздела (там, куда

указывает вектор n) знаком плюс, а область, лежащую позади этой поверхности, – знаком минус. При переходе через поверхность концентрация меняется скачком: с величина C_+ до величины C_- . Закон сохранения массы при переходе через межфазную границу записывается в следующем виде:

$$(C_+ - C_-)n \cdot v = -n \cdot (D\nabla C|_+ - D\nabla C|_-). \quad (2.5.2)$$

Выражение (2.5.2) представляет собой граничное условие на межфазной поверхности – условие Стефана. Величины C_+ , C_- – постоянные, входящие в число исходных данных. Если фаз несколько, граничные условия Стефана записываются для каждой межфазной поверхности.

Помимо условий на межфазных границах функция C должна удовлетворять граничным условиям на поверхности тела. Пусть тело, в котором протекает изучаемый процесс, занимает область V , ограниченную непересекающейся поверхностью S , обозначаемой S_p , заданы главные граничные условия, а на остальной ее части, обозначаемой S_n , заданы естественные граничные условия:

$$S = S_p \cup S_n, x_k \in S_p : C = C_p(t, x_k), x_k \in S_n : N \cdot \nabla C = -\frac{j_n(t, x_k)}{D}, \quad (2.5.3)$$

где $C_p(t, x_k)$, $j_n(t, x_k)$ – заданные функции. Последняя из них представляет собой проекцию диффузионного потока $J = -D\nabla C$ на нормаль к поверхности тела.

Должно выполняться также начальное условие:

$$t = 0 : C = C_s(x_k),$$

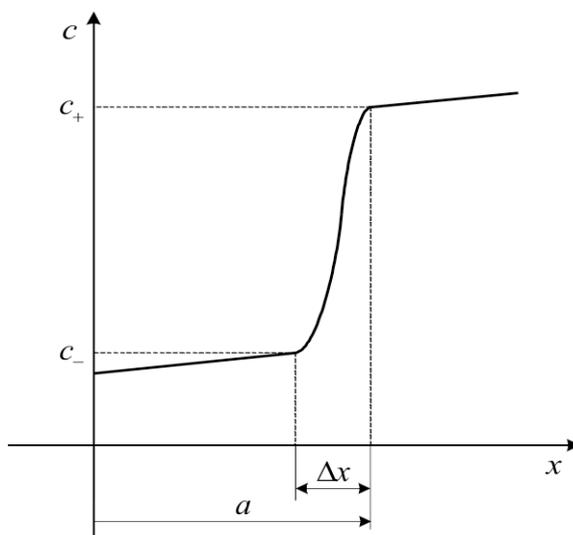
где $C_s(x_k)$ – заданная функция координат.

Цель дальнейших преобразований – аппроксимация разрывного решения задачи непрерывным. При этом, конечно, условие Стефана (2.5.2) выпадает из числа граничных условий задачи. Но так как и уравнение (2.5.1), и граничное условие (2.5.2) представляют собой следствия одного и того же

уравнения баланса массы, можно получить непрерывное решение, согласующееся с условием (2.5.2) со сколь угодно высокой точностью. Для доказательства этого выберем систему декартовых координат с осью абсцисс x , направленной по нормали n . Зависимость $C(x)$ в окрестности межфазной границы представлена на рис. 2.5.1. В этой области происходит резкое, в пределе скачкообразное, изменение функции C и ее производных вдоль оси абсцисс. Поэтому в уравнении (2.5.1) можно пренебречь производными по остальным координатам. Переходя в уравнении (2.5.1) к конечным приращениям, получим

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} - \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_+ - D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_- \right) / \Delta x = 0. \quad (2.5.4)$$

Пусть за время Δt межфазная граница переместится вдоль оси абсцисс



на величину Δx . Тогда приращение C в точке $x = a$ составит $\Delta C = C_- - C_+$. Очевидно, что отношение $\Delta x / \Delta t$ представляет собой проекцию скорости межфазной границы на нормаль n . Таким образом, в пределе при $\Delta x \rightarrow 0$ уравнение (2.5.4) переходит в условие на межфазной границе (2.5.2). Это значит, что искомое разрывное решение можно рассматривать как предельную точку пространства непрерывных решений уравнения (2.5.1).

Рис. 2.5.1. Изменение концентрации в окрестности межфазной границы.

Вид функции $D(C)$ в окрестности межфазной границы изображен на рис.2.5.2.

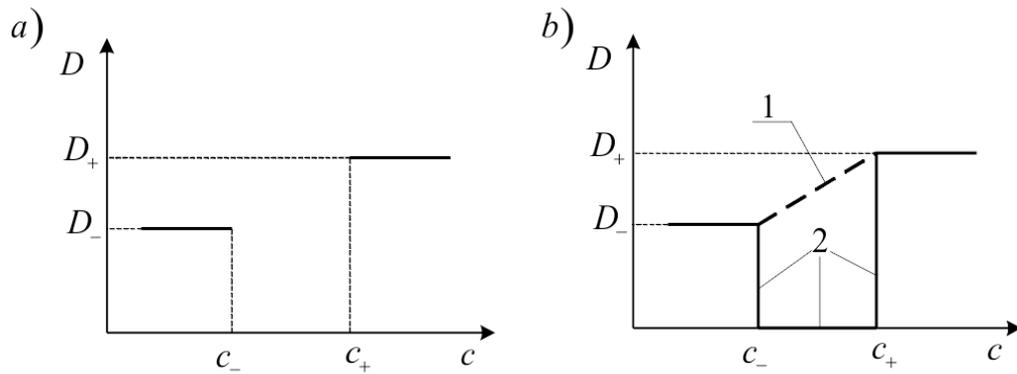


Рис. 2.5.2. Зависимости коэффициента диффузии от концентрации: а — реальная, имеющая разрыв на межфазной границе; б — аппроксимация (непрерывная зависимость); 1 — линейная аппроксимация; 2 — кусочно-постоянная аппроксимация.

При построении непрерывного аппроксимирующего решения функция $D(C)$ определяется неоднозначно. В интервале (C_-, C_+) ее необходимо доопределить. Каждой выбранной зависимости в упомянутом интервале будет соответствовать свое решение задачи. Напрашивается применить линейную интерполяцию (1 на рис.2.5.2). Однако более последовательно не принимать какую-либо зависимость сразу, а попытаться подобрать ее так, чтобы максимально приблизиться к выполнению условия Стефана (2.5.2). При нахождении слабого решения на функцию $D(C)$ не накладывается требование непрерывности. Поэтому допустимо считать, что в интервале (C_-, C_+) ее значение неизменно и равно некоторой постоянной величине D_* .

Рассмотрим двухфазную задачу Стефана для полубесконечного интервала $x \in [0, \infty)$. Пусть $x_*(t)$ — неизвестная абсцисса границы раздела фаз. Обозначим индексом 1 фазу, лежащую левее межфазной границы, а индексом 2 — лежащую правее. В пределах каждой фазы коэффициент диффузии постоянен. Уравнение (2.5.1) принимает вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0, D = \begin{cases} D_1, & x \in (0, x_*), \\ D_2, & x \in (x_*, \infty). \end{cases} \quad (2.5.5)$$

На границах интервала задаются главные граничные условия

$$C(t, 0) = C_{p0}, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C(t, x) = C_{p\infty}, \quad C_{p0}, C_{p\infty} = \text{const}, \quad C_{p0} \leq C_- < C_+ \leq C_{p\infty}.$$

Условия на межфазной границе записываются как

$$C_1|_{x_*-0} = C_-, \quad C_2|_{x_*+0} = C_+, \quad C_* \frac{dx_*}{dt} = D_1 \left. \frac{\partial C_1}{\partial x} \right|_{x_*-0} - D_2 \left. \frac{\partial C_2}{\partial x} \right|_{x_*+0}, \quad (2.5.6)$$

где $C_* = C_+ - C_-$. В начальный момент концентрация постоянна $C_s = C_{p\infty}$; при этом фаза 1 отсутствует и $x_* = 0$.

Заключение.

Как оговаривалось ранее, применение спаев из разнородных материалов является достаточно распространенным явлением в настоящее время, что и задает потребность в изучении процессов, происходящих при их создании. Особый интерес представляет именно изучение спаев стекла со сталью, так как процесс их пайки является наименее изученным, а так же требует формирования общей теории. В то же время, именно эти спаи обладают интересными свойствами, такими как прочность, которые были бы предпочтительнее во многих сферах производства.

В ходе данной работы было проведено знакомство с литературными источниками, в которых описаны проблемы концентрационного распределения в спаях разнородных материалов на примере спаев стекла со сталью. Так же были сформулированы некоторые математические модели, поставлены задачи к ним и найдены решения в аналитическом и численном видах, составлены графики зависимости, проведен анализ.

Поставленная в работе цель, а именно подбор математической модели, адекватно описывающей физико-химические процессы, проходящие на границе соединения стекла и стали, была достигнута. Были решены задачи, представленные в работе, за исключением последней модели.

Последняя модель, представленная в данной работе, была рассмотрена лишь теоретически с учетом того, что эта задача будет рассматриваться и решаться в дальнейшей работе, так как именно эта задача представляет особый интерес для изучения.

Список литературы.

1. Роус Б. Стекло в электронике. -М.: Изд-во «Советское радио», 1969. -356 с.
2. Любимов М.Л. Спаи стекла с металлом. - М. «Энергия», -1968. -280 с.
3. Фролова Е.Г. Стекланные покрытия на стальных трубах. -«Стекло»: Бюллетень НИИ стекла. -1961. -№3. - 36 с.
4. Кулямина Л.Л. Стекланные покрытия внутренней поверхности стальных труб// Стекло.-1968.-№3.-С. 15-21.
5. Пикуль В.В. Эффективность стеклометаллокомпозита // Перспективные материалы. — 2000. №6.- С. 63-65.
6. Pikul V.V., Goncharuk V.K., Maslennikova I.G. A Cylindrical Shell Made of Glass-Metal Composite// Applied Mechanics and Materials.-2015.- Vol. 756.- P. 230-235.
7. Любимова О.Н., Любимов Е.В., Гридасова Е.А., Никифоров П.А. Способ изготовления стеклометаллокомпозитного стержня. Патент: №2014120249/03(032372); заяв. 20.05.2014; опубл. 17.04.2015, бюл. -5 с.
8. Гридасова Е.А. Повышение прочностных свойств стекла в результате металлизации методом диффузионной сварки: дис. канд. техн. наук. Комсомольский-на-Амуре гос. техн. университет, Комсомольск-на-Амуре, 2013.
9. Преснов В.А., Любимов М.Л. Строганова В.В. Керамика и ее спаи с металлом в технике. - М.: Атомиздат, 1969. - 232 с.
- 10.Макарова Н.О. Коэффициенты диффузии ионов никеля, кобальта и железа в боросиликатных расплавах: дис...канд. хим. наук.-Свердловск, 1991.-143 с.

11. Татаринцева О.С. Влияние оксидов железа на вязкость и смачивающую способность силикатных расплавов / О.С. Татаринцева [и др.] // Ползуновский вестник. – 2007. – №3. . 144 – 149.
12. Особенности структуры зоны соединения стекла и стали в технологии получения стеклометаллокомпозита/ О.Н. Любимова, А.В. Морковин, С.А. Дрюк// Материаловедение.- 2017.- №4 -С. 3-7.
13. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховацкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. - М.: Металлургия, 1974. – 280 с.
14. Целиков А.И., Томленов А.Д. Теория прокатки.- М: Металлургия, 1982.- 335 с.
15. Букрина Н.В., Князева А.Г. Алгоритм численного решения задач неизотермической диффузии, встречающихся в процессах поверхностной обработки // Физическая мезомеханика.-2006.- Т.9.-№2.- С. 55-62.
16. Букрина Н.В., Князева А.Г. Об оценке механических напряжений в материале с покрытием в условиях ионной бомбардировки// Физическая мезомеханика.-2008.-Т.11.-№5.- С. 95-102.
17. Калиткин Н.Н. Численные методы. Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», М., 1978. -512 с.
18. Пестов К.Н. Эволюция температурных напряжений как следствие процесса остывания консолидации расплава при формировании слоистых материалов // Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. – Владивосток. – 2012. – 122 с.
19. Жигунов В.В., Лавит А.И. Математическое моделирование диффузии с учетом появления и исчезновения фаз. Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. 2013. Вып. 1. С. 202-214.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»

Инженерная школа

Кафедра механики и математического моделирования

ОТЗЫВ РУКОВОДИТЕЛЯ НА ВКР

На выпускную квалификационную работу студента – Лемешев В.С.
направление подготовки 15.03.03 «Прикладная механика» Б3409
Руководитель ВКР - к.ф.-м.н., профессор Любимова О.Н.
На тему «Диффузионные процессы на границе соединения разнородных
материалов методом пайки»
Дата защиты ВКР «4» июля 2018г.

В бакалаврской работе Лемешева Виталия Сергеевича решены численно и аналитически отдельные краевые задачи теории массопереноса применительно к процессу получения спая стекла со сталью, полученные теоретические результаты сравнивались с экспериментальными. Получены: характерные распределения концентрации железа в зоне соединения и порядок диффузионных коэффициентов. Проверка работы на плагиат в системе BlackBoard ДВФУ выдала 77 % уникального текста (23% плагиата).

При выполнении данной работы Лемешев В.С. проявил себя как квалифицированный, самостоятельный и ответственный исследователь. В процессе написания бакалаврской работы Виталий Сергеевич продемонстрировал хорошую подготовку в области получения аналитических и численных решений задач теории массопереноса.

Считаю, что поставленные в бакалаврской работе задачи выполнены, работа заслуживает оценки «отлично», а ее автор присвоения степени бакалавра по направлению подготовки 15.03.03 «Прикладная механика».

Считаю, что Лемешев В.С. может быть рекомендован для поступления в магистратуру.

Руководитель ВКР _к.ф.-м.н., доцент, профессор _____ Любимова О.Н.

« 02 » июля 2018 г.



Собственноручная подпись
топ. Любимова О.Н.
удостоверяется
Сысоева Е.В. Мисин М.С. Мясина Н.Г.