

СКОРОСТЬ И СТРУКТУРА РАЗРУШЕНИЯ КРИСТАЛЛА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ

Б.И.Якобсон

Решена задача о фронте разрушения твердого тела при термическом разложении, вычислена его скорость и размер частиц продукта. Предсказаны два режима процесса, осуществляемых при разных температурах.

Описание структурных или химических превращений кристаллов часто осложнено разрушением, вызванным значительными механическими напряжениями из-за изменения удельного объема. Так во многих случаях термолиза $(AC)_{\text{ТВ}} \rightarrow C_{\text{газ}} + A_{\text{ТВ}}$ наблюдалась отчетливая граница между исходным сплошным кристаллом и мелкодисперсным продуктом¹. Возникающие из-за усадки трещины обеспечивают быстрое удаление газофазного компонента, так что лимитирующими параметрами должны быть коэффициент диффузии D атомов C в кристалле и скорость их десорбции ω с поверхности. Введем также упругий модуль Юнга вещества Y и критическое значение коэффициента интенсивности M ², характеризующее прочность реального кристалла с трещинами (в простейшем случае чисто хрупкого разрушения $M = \sqrt{\pi\alpha Y}$, где α – поверхностное натяжение). При стационарном течении процесса сеть трещин перемещается поступательно с некоторой скоростью v , не изменяясь в среднем; простейшей ее характеристикой служит типичный размер блока l (длина трещины). Из-за диффузии средняя концентрация на топологическом крае кристалла c_s ниже значения, принятого за единицу, в глубине образца (рис. 1). Приводимое ниже рассуждение позволяет, зная перечисленные элементарные кинетические и механические параметры вещества, вычислить c_s , l и v .

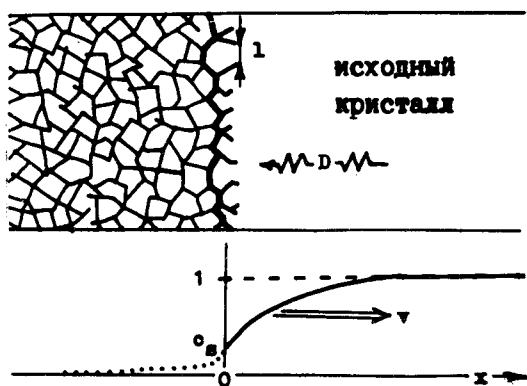


Рис. 1. Структура фронта разложения и координатная зависимость средней концентрации $c(x)$

Рассмотрим одну из трещин, пренебрегая их взаимным влиянием, и запишем условие ее равновесия в поле концентрационных напряжений $\sigma(x)$, следуя Баренблатту ²,

$$M = \int_0^l \frac{\sigma(x) dx}{\sqrt{l-x}}. \quad (1)$$

Пренебрегая неоднородностями концентрации в плоскости края, для такого плосконапряженного состояния запишем локальное соотношение ³,

$$\sigma(x) = Y\beta[1 - c(x)], \quad \beta \equiv \frac{\beta'}{3(1-\nu)}, \quad (2)$$

где ν — коэффициент Пуассона, β' — коэффициент объемной усадки. Ограничение длины трещины обусловлено спадом упругих напряжений вглубь кристалла, где $c = 1$. Соответствующую оценку получим из решения краевой задачи о диффузии к движущейся со скоростью v плоскости, на которой задано значение $c = c_s$ и условие третьего рода (десорбция). Профиль концентрации перед плоскостью имеет вид

$$c(x) = 1 - (1 - c_s) \exp(-xv/D), \quad (3)$$

причем сама скорость связана с граничным значением c_s ⁴,

$$v = w \frac{c_s}{1 - c_s}, \quad (4)$$

Подставляя (3) в (2) и (1), нетрудно получить

$$\frac{M}{Y\beta(1 - c_s)} \sqrt{v/D} = \sqrt{\pi} e^{-\lambda} \operatorname{erf}(i\sqrt{\lambda}), \quad \lambda \equiv l \frac{v}{D}. \quad (5)$$

Функция в правой части ограничена, поэтому решения не всегда существуют. По смыслу соотношения (5), превышение правой части ведет к прорастанию трещины (от точки A к точке B на рис. 2, как показано стрелками), тогда как превышение левой — к их сокращению. Это позволяет понять механизм селекции размеров.

В самом деле, заметное прорастание трещин приведет вследствие их пересечений к отделению ряда фрагментов и, в конечном счете, к смещению края сплошной части в область больших концентраций. Соответствующее большее значение c_s даст высокие значения левой части (5), то есть горизонтальная линия на рис. 2 поднимется. Напротив, если она слишком высоко, трещины не продвигаются, а диффузия уменьшит значение c_s и снизит левую часть (5). Таким образом, устойчива только ситуация, когда имеется касание в точке C .

Соответствующий максимум интеграла Досона в (5) равен $\xi \equiv 1,082$ и достигается при $\lambda_0 = \xi' \equiv 0,854$ ⁵. Таким образом вместо (5) получаем:

$$\frac{M^2}{Y^2 \beta^2 (1 - c_s)^2} \frac{v}{D} = \xi^2. \quad (6)$$

Подставляя теперь (4) в (6), приходим к уравнению на величину c_s :

$$(1 - c_s)^3 - W c_s = 0, \quad W = \frac{1}{\xi^2} \frac{M^2}{Y^2 \beta^2} \frac{w}{D}. \quad (7)$$

Соотношения (7) и (4) исчерпывают решение задачи, если учесть наряду с ними прямое следствие равенства $\lambda_0 = \xi'$,

$$l = \xi' D / v. \quad (8)$$

Как видно из (7), определяющую роль играет лишь один параметр W , содержащий все предпологаемые известными константы процесса. Поэтому, опуская громоздкое решение кубического уравнения, приведем результаты в двух предельных случаях.

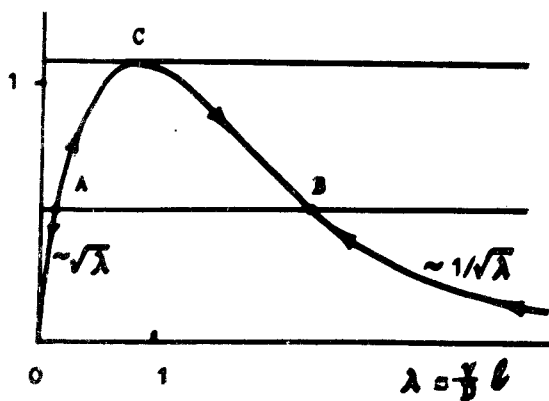


Рис. 2. График баланса сил, соответствующий равенству (5): кривая изображает растягивающие напряжения в зависимости от безразмерной длины трещины λ , прямая горизонталь — силы сцепления. Стрелки указывают направление эволюции трещины

При $W \ll 1$ из (7) следует оценка $1 - c_s \approx W^{1/3}$, подставляя которую в (4) и (8), находим:

$$v = \xi^{2/3} w^{2/3} D^{1/3} (Y\beta/M)^{2/3}, \quad l = \xi' \left(\frac{D}{\xi w} \frac{M}{Y\beta} \right)^{2/3}. \quad (9)$$

В случае $W \gg 1$ решение (7) дает $c_s \approx W^{-1}$, так что для скорости фронта и размера блока продукта разложения имеем:

$$v = \xi^2 D \left(\frac{Y\beta}{M} \right)^2, \quad l = \xi' \left(\frac{M}{\xi Y\beta} \right)^2. \quad (10)$$

Пусть кинетические константы w и D зависят от температуры по закону Аррениуса, причем для определенности имеет место неравенство энергий активации, $E_w > E_D$. Тогда при повышении температуры должен происходить переход от смешанного режима (9) к диффузионному (10), когда дисперсность продукта достигает предела и скорость разложения v не зависит от w .

Отметим, что аналогичный подход возможен к процессам разрушения прозрачных сред лазерным излучением⁶ и к явлениям "низкотемпературного взрыва"⁷ (согласно соотношениям типа (9) и (10), последний может происходить из-за резкого снижения пластичности с соответствующим падением величины M и возрастанием скорости при охлаждении). Автор благодарен В.В.Болдыреву за внимание к работе.

Литература

1. Гарнер В. Химия твердого состояния. М.: ИИЛ, 1961.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1965.
3. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости. М.: Наука, 1975.
4. Якобсон Б.И., Ляхов Н.З. Известия СО АН, сер. хим., 1985, № 1, 20.
5. Справочник по специальным функциям. Под ред. М.Абрамовица, И.Стиган. М.: Наука, 1979, с. 121.
6. Баренблатт Г.И., Всеволодов Н.Н., Миркин Л.И. и др. Письма в ЖЭТФ, 1967, 5, 85.
7. Бендерский В.А., Мисочко Е.Я., Овчинников А.А., Филиппов П.Г. Письма в ЖЭТФ, 1980, 32, 429.

Институт химии твердого тела
Сибирское отделение Академии наук СССР

Поступила в редакцию
23 ноября 1988 г.