

Лебедев К.А., Приседский В.В. (ДонНТУ)

### КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИОННО КОНТРОЛИРУЕМОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

*Разработанная программа позволяет произвести моделирование процесса диффузии любого компонента в образце имеющем форму пластины с целью получения концентрационных профилей на расстояниях заданных исследователем. Программа может быть полезна для качественной оценки исследуемого процесса. Создана компьютерная модель процесса диффузии углерода и азота в  $\alpha$  Fe.*

Кинетика твердофазных химических реакции часто определяется диффузией одного или нескольких компонентов через образующийся на поверхности покрываемого реагента слой продукта реакции. Под диффузией компонента понимают хаотическое скачкообразное движение его атомов с одного места на другое, в результате чего происходит перераспределение его начальной концентрации.

Математическое описание процесса диффузии заключается в решении трехмерного дифференциального уравнения Фика, описывающего изменение концентрации диффундирующего вещества во времени в точке с координатами  $x, y, z$ .

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2},$$

где  $c$  – концентрация компонента в точке с координатами  $x, y, z$  в момент времени  $t$ .

Для решения таких дифференциальных уравнений существуют различные аналитические и численные методы.

Достоинство аналитических методов заключается в том, что решение может быть получено в аналитическом виде. Однако решение такого дифференциального уравнения в аналитическом виде может быть осуществлено лишь при введении ряда допущений, которые зачастую значительно снижают ценность полученного решения. Численные методы позволяют решать задачи, не используя различные упрощения, однако они не дают возможности получить аналитические зависимости.

Характерной трудностью математического описания реальной твердофазной реакции является сложность геометрической формы реагирующих частиц и их распределения по размеру. Поэтому сначала изучают решения уравнения диффузии для более простых ситуаций – одномерной диффузии в пластину, цилиндр или шар. Аналитические решения задачи диффузии для этих случаев хорошо известны. Например, для диффузии в образец в форме пластины решение имеет вид ряда, который достаточно быстро сходится при  $x^2 \gg 4Dt$  [1,2]:

$$c(x,t) = c_0 \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n-1} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D t}{x^2}\right) \right],$$

где  $t$  – время диффузии,  $c_0$  – концентрация диффундирующего компонента на границе раздела фаз, моль/см<sup>3</sup>,  $D$  – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с,  $l$  – толщина пластины,  $x$  – расстояние от начала координат (центр пластины) до плоскости определяемой концентрации, см.

С помощью математической программы MatLAB 6.0 [3,4] (Matrix Laboratory) было осуществлено моделирование процесса диффузии вещества в образце-пластине конечных размеров ( $2l$ ) при условии неизменности коэффициента диффузии  $D$ .

Решение задачи позволяет построить:

график распределения концентрации диффундирующего вещества вдоль оси  $x$  к определенному исследователем промежутку времени после начала эксперимента (рис.1)

график зависимости концентрации диффундирующего вещества во времени для точки, находящейся на расстоянии  $x$  от границы раздела фаз (рис. 2).

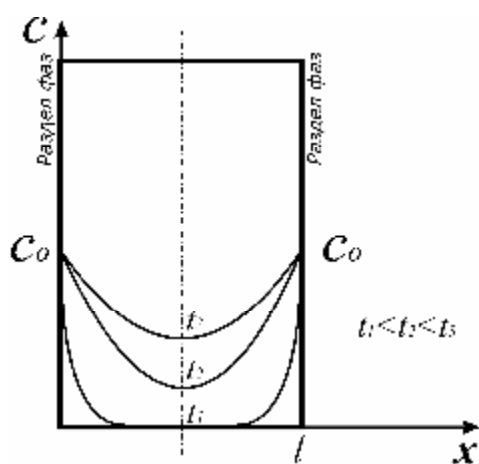


Рис. 1. График распределения концентрации

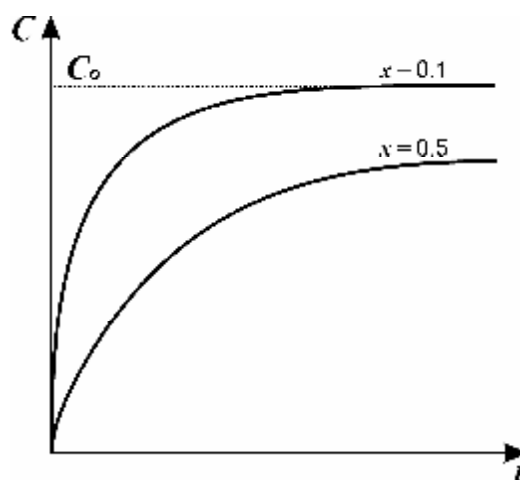


Рис. 2. График зависимости концентрации во времени

Запуск программы осуществляется с помощью команды Запуск из основного меню Отладка (см. рис. 3).

После запуска программы на экране появляется первое меню с пропозицией решения одной из задач, представленное на рис. 4.

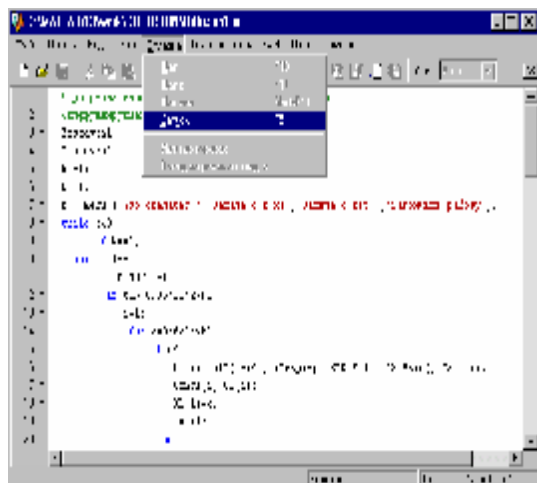


Рис. 3. Запуск программы

После одинарного щелчка на кнопке Задача  $c=f(x)$  на экране появляется второе меню с предложением об изменении параметра модели (см. рис. 5).

Для того, чтобы произвести изменение в каком-либо параметре модели, необходимо выполнить одинарный щелчок на соответствующей кнопке. При этом выполнение программы приостанавливается, и программа ожидает изменения соответствующего параметра в командном окне (см. рис. 6).

Введения нового значения параметра осуществляется с помощью клавиатуры и заканчивается нажатием клавиши Enter. Затем управление

передается в меню изменения параметров (см. рис. 5) с предложением об изменении других параметров модели, после введения которых следует нажать на кнопку Никакой не изменять .

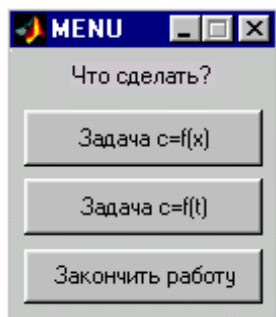


Рис. 5. Главное меню программы

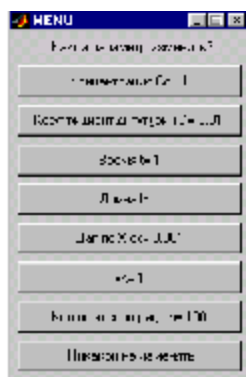


Рис. 6. Меню интерактивного ввода данных

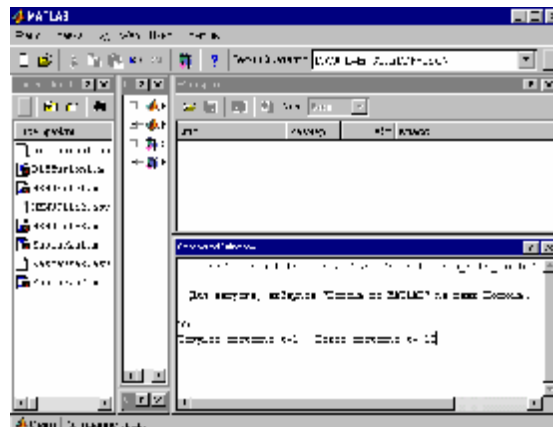
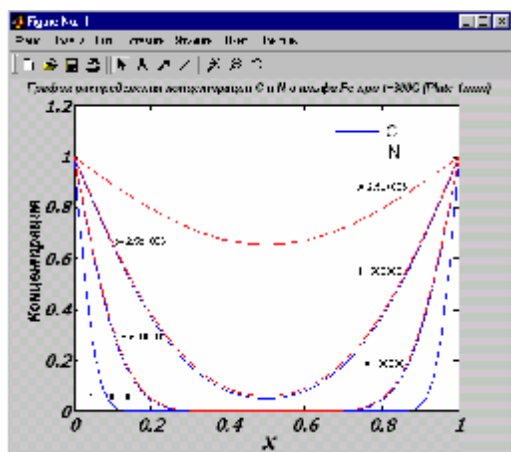
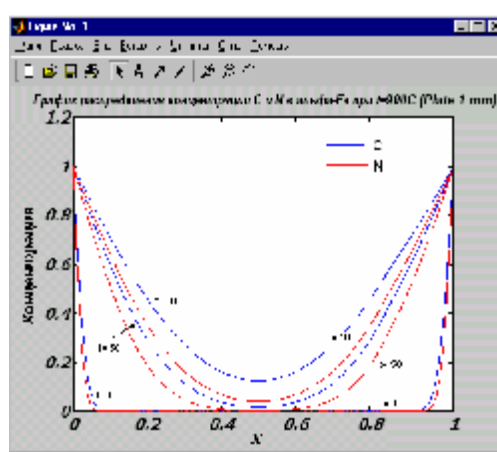


Рис. 7. Изменение параметров модели в командном окне программы

В результате выполнения программы выводится График распределение концентрации (см. рис. 7), после чего управление снова передается в меню с вопросом о дальнейших действиях. Для проведения повторного вычисления распределения концентрации при изменении какого-либо параметра необходимо нажать на кнопку Продолжить работу , после чего управление будет передано второму меню изменения параметров.



а



б

Рис. 8. График распределения концентрации C и N в  $\alpha$ -Fe:  
а  $T = 300^\circ\text{C}$  б  $T = 900^\circ\text{C}$

Нажатием на кнопку Продолжить работу на экран снова вызывается меню (см. рис. 5) с предложением об изменении какого-либо параметра данной задачи.

Выход из программы решения данной задачи осуществляется нажатием на кнопку Закончить работу , после чего на экране появляется первое меню (см. рис. 4) с предложением выбора типа задачи.

Для проверки работы программы в качестве объекта исследования была выбрана пластина из  $\alpha$ -Fe толщиной 1 мм. Рассчитаем распределение концентрации углерода и азота в этой пластине в различные моменты времени

при температуре 900°C. Концентрация азота и углерода на границе раздела фаз равна 1 моль/л. Коэффициенты диффузии исследуемых компонентов в  $\alpha$ -Fe при температурах 300 и 900°C представлены в таблице 1[5].

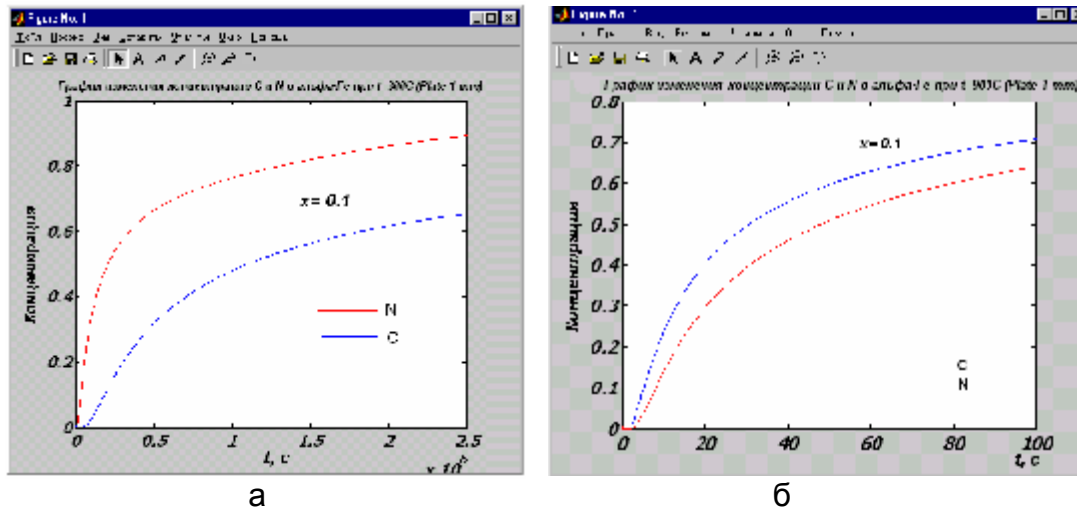
**Таблица 1.** Коэффициенты диффузии ( $\text{мм}^2/\text{с}$ ) углерода и азота в  $\alpha$ -Fe

Температура, °C	(C)	(N)
300	$1.0 \cdot 10^{-8}$	$5.3 \cdot 10^{-8}$
900	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$

В результате прогонки программы для моментов времени  $10^4$ ,  $5 \cdot 10^4$ ,  $2,5 \cdot 10^6$  секунд для температуры 300°C и моментов времени 1, 50, 100 секунд для температуры 900°C получены концентрационные профили, представленные на рисунке 7, а и б.

Как видно из рисунка 7, а в любой момент времени в определенной плоскости перпендикулярной вектору диффузионного потока концентрация азота выше, чем концентрация углерода. Это говорит о том, что азот быстрее диффундирует в  $\alpha$ -Fe при температуре 300°C, чем углерод. Обратная картина наблюдается при температуре 900°C (см. рис. 7, б): здесь скорость диффузии углерода несколько выше скорости диффузии азота.

На рисунке 8, а и б приведен график зависимости изменения концентрации компонентов во времени на расстоянии 0,1 толщины пластины (т.е. при  $x=0.1$  мм).



**Рис. 8.** График изменения концентрации компонентов на расстоянии 0,1 мм во времени:  
а)  $T=300^\circ\text{C}$  б)  $T=900^\circ\text{C}$ .

Таким образом, данная программа позволяет смоделировать процесс диффузии любого компонента в образце, имеющего форму пластины. Она может быть полезна для качественной оценки исследуемого процесса. В дальнейшем программа будет доработана с целью возможности определения коэффициентов диффузии различных химических компонентов на основе опытных данных о распределении концентрации при различных граничных условиях, что значительно повысит её научно-техническую ценность.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. М.:Металлургия, 1966. 166 с.
2. Гинкул С.И., Шелудченко В.И., Кравцов В.В. Вопросы тепло- и массопереноса в материалах, нагрева и охлаждения металла. Донецк: РИА ДонНТУ, 2000. 162 с.
3. Гультаев А. Визуальное моделирование в среде MATLAB. Санкт Петербург: Питер, 2000. 430 с.
4. Лазарев Ю.Ф. MatLAB 5.x. Киев: BHV, 2000. 382 с.
5. Fast J.D. Interaction of metals and gases. Vol. 2: Kinetics and Mechanisms: Macmillan, 1975. p. 338.

© Лебедев К А Приседский В В

УДК 541.13:541.12.017

Комаров В.П. (НТЦ Реактивэлектрон НАН Украины), Прилипко Ю.С. (ДонНТУ)

### ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА Э Д С К ИЗУЧЕНИЮ АКТИВНОСТИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

*Отработана методика определения влияния активности порошков на процесс спекания. Показано что парциальная молярная свободная энергия кислорода  $\mu_{O_2}$  является критерием эффективности спекания*

Использование ячеек с твердыми электролитами для исследования термодинамических свойств различных веществ широко распространено в научной практике. Эти исследования могут включать определение активности компонентов оксидов и солей, изменение потенциала Гиббса, энтальпию и энтропию реакций образования химических соединений [1, 2].

Целью настоящей работы является отработка методики определения активности неравновесных образцов  $ZrO_2$ , являющихся основным компонентом пьезокерамических материалов на основе ЦТС, и изучение влияния активности образцов на процесс их спекания. Для этого проведены измерения э.д.с. гальванической ячейки с твердым электролитом при высоких температурах [3, 4], удельной поверхности порошков  $ZrO_2$  [5, 6], dilatометрические измерения усадки образцов  $ZrO_2$  [7].

Исследования проводились на промышленных партиях  $ZrO_2$  (№ 4, 36, 40) квалификации ч, полученных на Донецком заводе химических реактивов (ДЗХР) и промышленных образцах диоксида циркония различных месторождений ( $ZrO_2$  – I, г.Волноваха  $ZrO_2$  – II III – г.Вольногорск). Характер влияния условий получения на интенсивность спекания  $ZrO_2$  проводили на дисках Ø 5мм, которые обжигались до температур 1400°C.

При исследовании мы использовали гальваническую ячейку с разделенным газовым пространством над электродами (исследуемым и стандартным), схема которой показана на рис.1. Основной деталью ячейки является чехол из  $ZrO_2$ , стабилизированной 15 моль CaO [4]. Исследуемый образец в виде порошка находился в платиновом контейнере внутри чехла, который является рабочей камерой и твердым электролитом. Внутренний и наружный токоотводы из платиновой проволоки изолированы от боковых стенок электролита и выведены наружу. Электрод сравнения в виде смеси