

DOI: 10.7242/1999-6691/2012.5.1.12

УДК 519.63; 544.427

## ПОВЕРХНОСТНАЯ РЕАКЦИОННАЯ ДИФФУЗИЯ ВОЗГОНЯЮЩИХСЯ ВЕЩЕСТВ

Д.В. Пермикин, В.С. Зверев

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

В статье рассматривается явление твердофазного диффузионного распространения одного вещества по поверхности другого, сопровождающееся химической реакцией. Целью исследования является описание концентрации веществ в поверхностном слое — продукте реакции, и роста этого слоя. Построена модель, которая учитывает условия перераспределения диффузионных потоков и возгонку диффузанта. Она представляет собой систему параболических уравнений, осложненных подвижной неизвестной границей. Разработан алгоритм нахождения конечно-разностного решения, основанный на методе выпрямления фронта. Благодаря оценке характерных времен происходящих процессов удалось построить аналитическое приближение. Численное и аналитическое решения хорошо согласуются друг с другом в широком диапазоне значений параметров модели, в том числе предельных случаях. Это позволило установить временной закон роста поверхностного слоя, который имеет порядок  $\ln(t)$ .

*Ключевые слова:* поверхностная реакционная диффузия, фронт реакции, подвижная граница, численное и аналитическое решения

## SURFACE REACTION DIFFUSION OF SUBLIMATING SUBSTANCES

D.V. Permikin and V.S. Zverev

*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

The phenomenon of solid-phase diffusion over the surface of substances accompanied by a chemical reaction is considered. The purpose of the research is to describe the concentration of substances and the surface layer growth of the reaction product. The model, which takes into account the redistribution of diffusion fluxes and the diffusant sublimation, is constructed. It is the system of parabolic equations complicated by a moving unknown boundary. An algorithm for computing the finite-difference solution based on the method of front straightening is developed. Estimation of the characteristic times of the processes observed makes it possible to construct an analytical approximation. Numerical and analytical solutions agree well in a wide range of model parameter values, including limiting cases. This allowed us to identify the law for the surface layer growth with time, which has the order  $\ln(t)$ .

*Key words:* surface reaction diffusion, reaction front, moving boundary, numerical and analytical solutions

### 1. Введение

Явление поверхностной реакционной диффузии заключается в твердофазном растекании одного вещества по поверхности другого, сопровождающемся химической реакцией. Эффект активно проявляется при твердофазном взаимодействии, например, таких веществ как оксиды  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$ ;  $\text{Cu}$  и  $\text{MoO}_3$ ;  $\text{ZnO}$  и  $\text{WO}_3$ ;  $\text{Pb}_2\text{MoO}_5$  и  $\text{MoO}_3$ . Выяснением механизма и закономерностей процесса, а также скорости поверхностного распространения реакционной диффузии плодотворно занимается группа под руководством А.Я. Неймана [1–6]. Авторы этих работ делают вывод, что необходимыми и основными условиями возникновения поверхностной реакционной диффузии являются низкая поверхностная энергия (термодинамический фактор) и высокая поверхностная подвижность (кинетический фактор) одного или обоих участников взаимодействия. Вследствие этого распределение диффузанта по поверхности реагирующего с ним вещества (подложки) термодинамически выгодно и кинетически осуществимо.

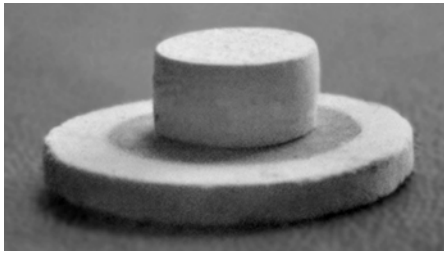
Непосредственное экспериментальное исследование поверхностной реакционной диффузии проводится методом контактных диффузионных отжигов. Из веществ-реагентов изготавливаются диски толщиной 2 мм и диаметром 15 мм (подложка) и толщиной 5 мм и диаметром 10 мм (диффузанта) (Рис. 1). Основными количественными характеристиками реакционной диффузии являются радиус (в дальнейшем — длина) образующегося поверхностного слоя, его глубина проникновения в месте контакта реагентов, а также скорость поверхностного распространения диффузии (образования поверхностного слоя).

Скорость распространения диффузии влияет на производительность и качество получаемых покрытий и сама является предметом ряда исследований [7–10]. В указанных работах при описании поверхностной реакционной диффузии не учитывался эффект испарения диффузанта с поверхности в окружающее пространство. Считалось, что главным фактором роста поверхностного слоя является перераспределение диффузионных потоков, направленных по поверхности подложки и вглубь нее. Однако в пользу эффекта испарения говорит тот факт, что вещества, используемые в качестве диффузанта, способны к возгонке. Например,  $\text{WO}_3$  и  $\text{MoO}_3$  легко возгоняются при температуре выше  $800^\circ\text{C}$  и  $600^\circ\text{C}$  соответственно [11]. Именно при указанных температурах проводились эксперименты в [1], [6].

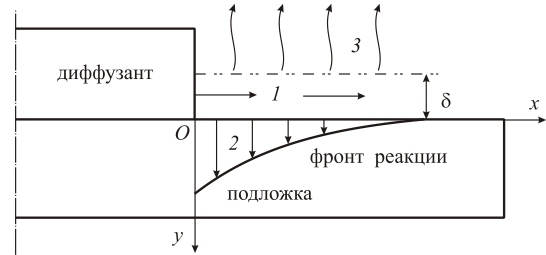
Целью настоящего исследования является описание эволюции поверхностного слоя с учетом перераспределения диффузионных потоков и возгонки диффузанта. Построенная система уравнений, моделирующая процесс, решается приближенными аналитическими методами, что позволяет записать временной закон распространения поверхностного слоя в явном виде. Для проверки результатов аналитических расчетов проводится прямое численное моделирование.

**2. Постановка задачи**

Распространенным приемом [7–10] при моделировании поверхностной реакционной диффузии является разбиение общего диффузионного потока, поступающего в подложку, на несколько взаимосвязанных потоков. В рассматриваемом здесь случае таких потоков будет три (Рис. 2): 1 — поток диффузанта вдоль поверхности подложки в тонком приповерхностном слое высотой  $\delta$ ; 2 — поток от поверхностного слоя



**Рис. 1.** Исследование поверхностной реакционной диффузии (фотография А.Я. Неймана)



**Рис. 2.** Схема разделения диффузионных потоков

вглубь подложки; 3 — поток возгоняющегося вещества. Потоки характеризуются собственными коэффициентами диффузии:  $D_1$  и  $D_2$ , причем  $D_1 \gg D_2$ , а также коэффициентом испарения  $\gamma$ . Таким образом, концентрация диффузанта на поверхности подложки  $\bar{u}(t, x)$  изменяется во времени вследствие переноса вещества по поверхности, оттока внутрь подложки и испарения:

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial x^2} + \frac{D_2}{\delta} \frac{\partial \bar{w}}{\partial y} \Big|_{y=0} - \gamma \bar{u}, \quad x > 0, t > 0, \tag{1}$$

где  $\bar{w}$  — концентрация диффузанта внутри подложки. Так как в начальный момент времени в подложке и на её поверхности диффузанта отсутствует, то начальным и граничным условиями для уравнения (1) будут

$$\bar{u}(0, x) = 0, \quad \bar{u}(t, 0) = u_0, \quad \bar{u}(t, \infty) = 0, \tag{2}$$

где  $u_0$  — начальная концентрация вещества подложки.

Проникая в подложку, диффузанта вступает в химическое взаимодействие. Пусть  $\Sigma(t, x)$  — координата фронта реакции (продукт реакции находится в области  $0 < y < \Sigma$ ), тогда, пренебрегая переносом вещества вдоль оси  $Ox$ , приходим к классическому уравнению диффузии

$$\frac{\partial \bar{w}}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 \bar{w}}{\partial y^2}, \quad t > 0, \quad 0 < y < \Sigma \tag{3}$$

с нулевым начальным условием и условием непрерывности концентраций между тонким приповерхностным слоем и внутренностью подложки:

$$\bar{w}(0, x, y) = 0, \quad \bar{w}(t, x, 0) = \bar{u}(t, x). \tag{4}$$

На свободной границе фронта реакции  $\Sigma(t, x)$  между веществами подложки и диффузанта происходит химическая реакция. Далее считаем, что можно ограничиться рассмотрением реакции только первого

порядка, поскольку взаимодействие веществ  $ZnO$  и  $WO_3$ , а также  $Pb_2MoO_5$  и  $MoO_3$  имеет первый порядок. На основании этого можно записать второе граничное условие для (3) и уравнение движения самой свободной границы:

$$-D_2 \frac{\partial \bar{w}}{\partial y} \Big|_{y=\Sigma} = h \bar{w} \Big|_{y=\Sigma}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial t} = \frac{h \bar{w}(t, x, y)}{\varphi} \Big|_{y=\Sigma}, \quad \Sigma(0, x) = 0, \quad (6)$$

где  $h$  — константа скорости химического взаимодействия веществ,  $\varphi$  — концентрация вещества самой подложки. Система параболических уравнений, граничных и начальных условий (1)–(6) описывает поверхностную диффузию с происходящей на фронте реакцией и испарением вещества.

Постановка задачи является изотермической, так как не учитывается изменение температурного поля вследствие испарения и протекающей реакции. Упрощение основывается на том, что экспериментальные исследования длились десятки часов в печах-термостатах при постоянной температуре, а также на том, что выравнивание температурного поля происходит значительно быстрее диффузионного и на «диффузионных» масштабах времени поле температур можно считать однородным.

### 3. Приближенное аналитическое решение

Экспериментальные исследования [1, 2, 6] показали, что для всех рассмотренных пар веществ коэффициенты диффузии соотносятся следующим образом:  $D_1 \gg D_2$ . Это условие, по сути, является необходимым для реализации механизма поверхностной реакционной диффузии. В экспериментах также установлено, что движение фронта реакции вглубь происходит медленно, то есть производную  $\dot{\Sigma}$  можно считать малой величиной. Вследствие этого получается, что характерное время диффузионного процесса внутри подложки  $\tau_D$  много меньше времени движения фронта реакции. Значит, в подзадаче (3)–(5) можно не искать точное решение уравнения параболического типа с подвижной границей, поскольку процесс поиска является весьма громоздким, а полагать, что со временем концентрация диффузанта внутри подложки  $w_i \approx 0$ . Это допущение служит основанием для использования метода дифференциальных рядов [12, 13], в котором можно ограничиться только первым приближением.

Для удобства дальнейшего анализа введем безразмерные переменные и функции:  $t_0 = D_2 \varphi / (h^2 u_0)$ ,  $\tau = t/t_0$ ,  $\xi = x/\sqrt{D_1 t_0}$ ,  $\eta = hy/D_2$ ,  $u(\tau, \xi) = \bar{u}/u_0$ ,  $w(\tau, \xi, \eta) = \bar{w}/u_0$ ,  $S = h\Sigma/D_2$ . При этом в системе (1)–(6) появляются параметры

$$P = D_2 \varphi / (h \delta u_0), \quad F = \varphi/u_0 = h \delta P/D_2, \quad \beta = \gamma t_0. \quad (7)$$

В этих обозначениях решение краевой задачи (3)–(5) в силу предположения  $w_i \approx 0$  будет иметь вид:

$$w(\tau, \xi, \eta) = u \left[ 1 - \eta / (1 + S) \right]. \quad (8)$$

Используя (8) и уравнение движения границы (6), можно найти зависимость функции  $u(\tau, \xi)$  от  $S$ :  $u = (1 + S) S'_\tau$ . С помощью найденных выражений и интегрирования уравнения (1) по переменной  $\tau$  на промежутке  $[0, \tau]$  становится возможным сведение исходной системы к одному нелинейному уравнению параболического типа

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left( S + \frac{S^2}{2} \right) = \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \left( S + \frac{S^2}{2} \right) - PS - \beta \left( S + \frac{S^2}{2} \right) \quad (9)$$

с условиями  $S(0, \xi) = 0$ ,  $S(\tau, 0) = -1 + \sqrt{1 + 2\tau}$ ,  $S(\tau, \xi \rightarrow \infty) = 0$ . Поскольку граница диффузии перемещается медленно, производную  $S'_\tau$  можно считать малой величиной ( $S'_\tau \ll 1$ ) и упростить уравнение (9):

$$\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \left( S + \frac{S^2}{2} \right) = PS + \beta \left( S + \frac{S^2}{2} \right). \quad (10)$$

При интегрировании (10) получается зависимость  $\xi(S, \tau)$ , по которой, при условии

$$S[\tau, l(\tau)] = \varepsilon \quad (\text{здесь } \varepsilon \ll 1), \quad (11)$$

легко найти длину поверхностного слоя

$$l(\tau) = \sqrt{1/2} \left[ I(\sqrt{1+2\tau}-1) - I(\varepsilon) \right], \quad (12)$$

где функция  $I(v)$  произвольного аргумента  $v$  имеет вид  $I(v) = \ln \left( \frac{b}{2\sqrt{a}} + v\sqrt{a} + \sqrt{av^2 + bv + c} \right) / \sqrt{a} - \ln \left( \frac{b/2 + c/s + \sqrt{c\sqrt{as^2 + bs + c}/s}}{\sqrt{c}} \right) / \sqrt{c}$ ,  $a = \beta/8$ ,  $b = P/3 + \beta/2$ ,  $c = P + \beta/2$ .

#### 4. Численное решение

Численное решение системы (1)–(6) сопряжено с рядом трудностей. Первая связана с тем, что одна из пространственных координат задачи (по оси  $Ox$ ) определена на полупрямой  $[0, \infty)$ , а не на конечном отрезке. В то же время уравнения (1)–(6) представляют собой задачу параболического типа с неизвестной подвижной границей. Для преодоления вышеуказанных осложнений и получения численного решения сначала область  $[0, \infty) \times [0, S(t)]$  переведем в квадрат  $[0, 1] \times [0, 1]$ , а затем производные заменим конечно-разностными аппроксимациями и решим задачу итерационно. Опишем более подробно каждый шаг.

Луч  $[0, \infty)$  переводится в единичный отрезок с помощью замены  $\bar{x} = 1/(1 + \xi)$ , тогда уравнение концентрации диффузанта на поверхности подложки и граничные условия запишутся как  $u_{\xi\xi} = \bar{x}^4 u_{\bar{x}\bar{x}} + 2\bar{x}^3 u_{\bar{x}} - \beta u$ ,  $u(\tau, 0) = 0$ ,  $u(\tau, 1) = 1$ . Для того чтобы внутренняя задача (3)–(5), определенная на области с криволинейной границей, перешла в задачу с фиксированной границей, вводится новая переменная  $\bar{y}$  по правилу  $\eta = \bar{y} S(\tau, \xi)$ , вследствие чего

$$u_{\tau} = u_{\bar{x}\bar{x}} \bar{x}^4 + 2\bar{x}^3 u_{\bar{x}} - \beta u + P w_{\bar{y}}(\tau, \bar{x}, 0) / S(\tau, \bar{x}), \quad \bar{x} \in [0, 1], \quad (13)$$

$$u(0, \bar{x}) = 0, \quad u(\tau, 0) = 0, \quad u(\tau, 1) = 1;$$

$$w_{\tau}(\tau, \bar{x}, \bar{y}) S^2 = F w_{\bar{y}\bar{y}}(\tau, \bar{x}, \bar{y}) + \bar{y} S S_{\tau} w_{\bar{y}}(\tau, \bar{x}, \bar{y}), \quad \tau > 0, \quad \bar{y} \in [0, 1]; \quad (14)$$

$$w(0, \bar{x}, \bar{y}) = 0, \quad w(\tau, \bar{x}, 0) = u(\tau, \bar{x}), \quad w_{\bar{y}}(\tau, \bar{x}, 1) + w(\tau, \bar{x}, 1) = 0,$$

$$S_{\tau} = w(\tau, \bar{x}, 1), \quad S(0, \bar{x}) = 0. \quad (15)$$

Данные преобразования позволяют построить разностную задачу на фиксированной пространственно-временной сетке, которая равносильна задаче на квазиравномерной сетке в исходных координатах.

Пусть  $T$  — конечный момент расчетного времени,  $h_1$  и  $h_2$  — равномерные шаги по координатам  $\bar{x}$  и  $\bar{y}$ , а  $\lambda$  — шаг по времени. Тогда равномерная сетка  $\psi$  представляется в виде:  $\psi = \{x_i = ih_1, i = 0, 1, \dots, N, N = 1/h_1\} \times \{y_j = jh_2, j = 0, 1, \dots, M, M = 1/h_2\} \times \{t_k = k\lambda, k = 1, \dots, L, L = T/\lambda\}$ . С использованием разностной аппроксимации производных первого и второго порядка [14, 15] система (13)–(15) заменяется ее дискретным аналогом — нелинейной системой алгебраических уравнений относительно значений  $\{w_{k,i,j}\}$  в узлах сетки:

$$\frac{u_{k,i}^{(s)} - u_{k-1,i}^{(s)}}{\lambda} = x_i^4 \left( \frac{u_{k,i+1}^{(s)} - 2u_{k,i}^{(s)} + u_{k,i-1}^{(s)}}{h_1^2} \right) + x_i^3 \frac{u_{k,i+1}^{(s)} - u_{k,i-1}^{(s)}}{h_1} - \beta u_{k,i}^{(s)} + \frac{P(w_{k,i,2}^{(s-1)} - w_{k,i,0}^{(s-1)})}{2h_2 S_{k,i}^{(s-1)}}, \quad (16)$$

$$u_{0,i} = 0, \quad u_{k,0}^{(s)} = 0, \quad u_{k,N}^{(s)} = 1, \quad i = 0, \dots, N;$$

$$\left( \frac{w_{k,i,j}^{(s,l)} - w_{k-1,i,j}}{\lambda} \right) S_{k,i}^2 = \frac{F}{h_2^2} \left( w_{k,i,j+1}^{(s,l)} - 2w_{k,i,j}^{(s,l)} + w_{k,i,j-1}^{(s,l)} \right) + y_j S_{k,i} w_{k,i,M}^{(s,l)} \frac{w_{k,i,j+1}^{(s,l)} - w_{k,i,j-1}^{(s,l)}}{2h_2}, \quad (17)$$

$$w_{0,i,j} = 0, \quad i = 0, \dots, N, \quad j = 0, \dots, M;$$

$$w_{k,i,0}^{(s,l)} = u_{k,i}^{(s)}, \quad i = 0, \dots, N; \quad (18)$$

$$2h_2 S_{k,i} w_{k,i,M}^{(s,l)} + w_{k,i,M}^{(s,l)} - w_{k,i,M-2}^{(s,l)} = 0, \quad i = 0, \dots, N; \quad (19)$$

$$S_{k,i} = S_{k-1,i} + \lambda w_{k,i,M}^{(s,l)}, \quad S_{0,i} = 0. \quad (20)$$

Граничное условие (18) замкнутой относительно неизвестных  $\{w_{k,i,j}\}$  системы (17)–(20) содержит неизвестные  $u_{k,i}$ , которые, в свою очередь, определяются из уравнения (16) через  $w_{k,i,0}$ ,  $w_{k,i,2}$  и  $w_{k,i,M}$ . Получается, что на каждом временном слое  $k$  существуют две связанные между собой нелинейные подзадачи (16) и (17)–(20), которые можно решить итерационно (цикл по индексу  $s$ ). При таком способе разделения неизвестные  $\{u_{k,i}\}$  в уравнении (16) находятся из решения линейной системы с трехдиагональной матрицей методом прогонки. Значения  $w_{k,i,0}$ ,  $w_{k,i,2}$  и  $w_{k,i,M}$  берутся с предыдущей итерации ( $s-1$ ), а для начальной итерации ( $s=0$ ) используются значения с предыдущего временного шага ( $k-1$ ).

Затем производится уточнение  $\{w_{k,i,j}\}$ , для чего на том же временном слое  $k$  с помощью метода Ньютона решается нелинейная подзадача (17)–(20) с граничным условием (18). Предположим, что  $w_{k,i,j}^{(s,l+1)} = w_{k,i,j}^{(s,l)} + \Delta$ , и найдем  $\Delta$  из решения системы  $J(w_{k,i,j}^{(s,l)})\Delta = -d(w_{k,i,j}^{(s,l)})$ , ( $j = 0, \dots, M$ ), где  $J$  — матрица Якоби, а  $d$  — вектор правых частей. Расчеты проводятся до тех пор, пока корректирующие приращения  $\Delta$  не станут достаточно малыми по евклидовой норме:  $\|\Delta\| < \delta_1$  (цикл по  $l$ ), где  $\delta_1 = 10^{-3}$  либо  $\delta_1 = 10^{-4}$ . В качестве начального значения  $w_{k,i,j}^{(s,l=0)}$  для метода Ньютона хорошо подходят величины с предыдущей итерации по  $s$ :  $w_{k,i,j}^{(s,l=0)} = w_{k,i,j}^{(s-1)}$ . После уточнения  $\{w_{k,i,j}\}$  запускается новая итерация по  $s$ . Процедура продолжается до тех пор, пока не выполнится условие  $\|u_k^{(s)} - u_k^{(s-1)}\| < \delta_2$  (Рис. 3). После того, как будут найдены функции  $u$ ,  $w$ ,  $S$  в узлах сетки,  $l(\tau)$  определяется из соотношения (11) методом деления отрезка пополам с учетом монотонности функции  $S$ .

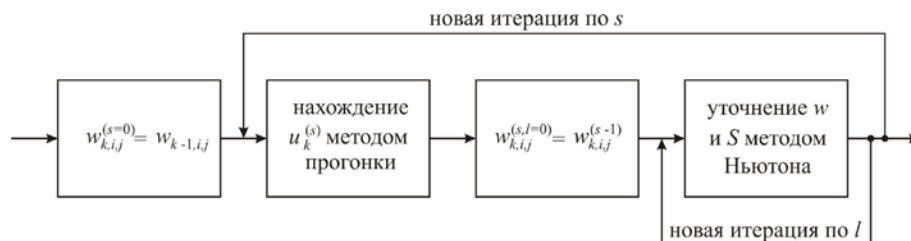


Рис. 3. Схема нахождения неизвестных на временном слое с номером  $k$

Необходимо добавить, что в ходе исследований анализировалась погрешность решения задачи (1)–(6), которое было получено с помощью описанного выше метода, включающего этапы выпрямления фронта, дискретизацию и все итерационные процедуры. Оказалось, что при фиксированных значениях шагов по пространственным координатам ( $h_1$ ,  $h_2$ ) и уменьшении шага по времени  $\lambda$  (для фиксированного момента времени) погрешность уменьшается. Но при уменьшении величины  $h_1$  и при фиксированных значениях  $\lambda$ ,  $h_2$  погрешность увеличивается. Сходная картина наблюдается при уменьшении величины  $h_2$ . Авторы считают, что такое поведение погрешности позволяет говорить о существовании зон устойчивости и неустойчивости при разных соотношениях шагов  $\lambda$ ,  $h_1$ ,  $h_2$ , вследствие этого построенный метод можно отнести к условно устойчивым.

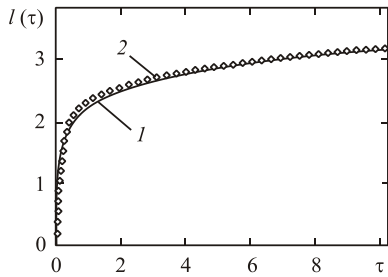
## 5. Анализ результатов

Оценка параметров, входящих в построенную в данной работе модель, возможна лишь по порядку их величины. Так, толщина слоя насыщенного пара  $\delta$  сопоставима с размером зерна веществ, с которыми проводится эксперимент, и имеет порядок микрона ( $\delta \sim 5 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-4}$  мм); концентрация вещества,

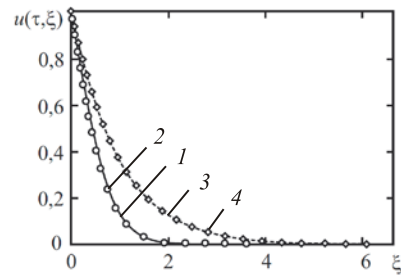
не вступившего в реакцию,  $\varphi \sim u_0$ ; константа скорости химической реакции  $h \sim 5 \cdot 10^{-4} \dots 5 \cdot 10^{-5}$ ; коэффициенты диффузии  $D_1 \leq 10^{-3} \text{ мм}^2/\text{с}$  и  $D_2 \leq 10^{-5} \text{ мм}^2/\text{с}$ . На основании приведенных оценок при вычислениях для параметров  $P$  и  $F$  (7) использовались диапазоны  $P \in [1; 50]$  и  $F \in [0, 1; 10]$ .

Рассмотрим ситуацию, когда  $\beta = 0$ , которая с физической точки зрения сводит предлагаемую модель (1)–(6) к ранее исследованным моделям поверхностной реакционной диффузии без учета испарения. Действительно, полученные результаты в точности совпадают с результатами для модели без испарения [10]. Таким образом, рассмотренная в статье модель является более общей и допускает предельный переход по параметру  $\beta$ .

Рисунок 4 демонстрирует распространение слоя диффузанта по поверхности подложки с течением времени.



**Рис. 4.** Динамика длины поверхностного слоя при  $P = 10$ ,  $F = 1$ ,  $\beta = 0$ : аналитическое решение (12) – кривая 1; численное решение – 2



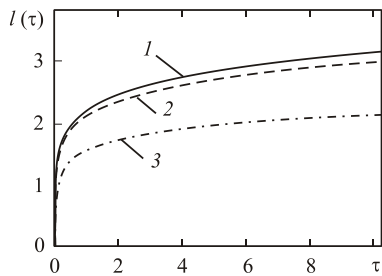
**Рис. 5.** Распределение концентрации диффузанта по поверхности подложки при  $P = 0$ ,  $F = 1$ ,  $\beta = 1$  в различные моменты времени  $\tau$ : 0,25 (аналитическое решение (21) – кривая 1, численное решение – 2); 2,25 (аналитическое решение (21) – 3, численное решение – 4)

Интересным представляется случай  $P = 0$ , когда вещество внутрь не проникает и, следовательно, невозможно говорить о поверхностном слое как продукте реакции. Но, согласно модели, внутри подложки химическая реакция происходит (см. выражение (6)), и на поверхности подложки можно исследовать изменение концентрации  $u(\tau, \xi)$ . Для этого, с использованием интегрального преобразования Лапласа, строилось точное решение для задачи (1), (2)

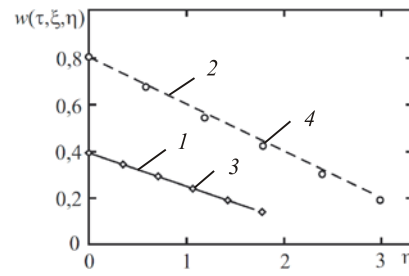
$$u(\tau, \xi) = \frac{1}{2} \left( e^{-\xi\sqrt{\beta\tau}} \operatorname{erfc} \left( \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} - \sqrt{\beta\tau} \right) + e^{\xi\sqrt{\beta\tau}} \operatorname{erfc} \left( \frac{\xi}{2\sqrt{\tau}} + \sqrt{\beta\tau} \right) \right), \quad (21)$$

которое, как показывает рисунок 5, при условии  $P = 0$  совпадает с приближенным численным решением (13)–(15).

Стоит отметить, что из выражения (21) следует стационарное распределение концентрации с течением времени, то есть устанавливается баланс вещества, поступающего на поверхность подложки и испаряющегося с неё. Такое стационарное распределение концентрации можно рассматривать как предельное, если учитывать диффузионный сток при  $P \neq 0$ . Проникание диффузанта внутрь подложки и реакция продолжают, и, как следствие, длина поверхностного слоя возрастает с течением времени (Рис. 6).



**Рис. 6.** Изменение длины поверхностного слоя при  $P = 10$ ,  $F = 1$  и различных значениях коэффициента испарения  $\beta$ : 0,1 (кривая 1); 1 (2); 10 (3)



**Рис. 7.** Распределение концентрации диффузанта внутри подложки при фиксированном времени  $\tau = 10$  и параметрах  $P = 10$ ,  $F = 1$ ,  $\beta = 1$ : аналитическое решение (8), в точках с координатой  $\xi = 0,429$  (кривая 1) и  $0,111$  (2); соответствующее численное решение (3); (4)

Важным результатом численного исследования являются графики распределения концентрации диффузанта внутри подложки при фиксированном времени  $\tau = 10$  (Рис. 7). Судя по ним, можно сделать вывод о линейном распределении концентрации диффузанта внутри подложки (по оси  $Oy$ ). На основании этого в методе дифференциальных рядов можно ограничиваться только первым приближением, которое и дает линейный профиль. Дополнительный анализ показал, что такое поведение практически не зависит от значения безразмерного параметра  $F$ .

При построении приближенного аналитического решения удалось записать закон распространения фронта реакции внутри подложки:  $l \sim \ln(t)$ , (12), который не совпадает с классическим результатом Фишера  $l \sim t^{1/4}$  (модель диффузии с оттоком, [16]). Отличие вызвано учетом испарения. Полученный логарифмический закон — наиболее медленный среди всех ранее полученных для описания поверхностной реакционной диффузии, но он лучше описывает наблюдаемое явление и экспериментальные результаты.

В заключение отметим, что численное и аналитическое решения хорошо согласуются друг с другом в широком диапазоне значений параметров модели, в том числе в предельных случаях. С одной стороны, это подтверждает справедливость оценок, сделанных при построении аналитического решения, с другой — косвенно, с помощью графиков (Рис. 4, 5, 7), — сходимость численного решения.

Рассмотренная модель подразумевает безусловное взаимодействие веществ; в реальности большинство реакций имеют обратимый характер, и возникает необходимость принимать во внимание константы равновесия. Авторы считают, что обратимость реакций можно учесть, оставаясь в рамках построенной модели.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы и частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-01-96045-р\_Урал\_а).

## Литература

1. Neiman A.Ya. Cooperative transport in oxides: diffusion and migration processes involving Mo (VI), W (VI), V (V) and Nb (V) // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 83, N. 3-4. – С. 263-273. DOI
2. Нейман А.Я., Гусева А.Ф. Новые данные о механизме массопереноса при твердофазных реакциях. II. Поверхностные и электроповерхностные явления // *Кинетика и катализ*. – 1999. – Т. 40, № 1. – С. 38-49.
3. Нейман А.Я., Утюмов В.Ю., Карпов С.Г., Костиков Ю.П., Шиятова М.В. Твердофазное растекание и кристаллизация высокотемпературных оксидов. Системы  $M_2O_3/Al_2O_3$ ,  $M_2O_3/ZrO_2(Y_2O_3)$ ; (M=In,Ga,Cr) // *Поверхность*. – 2000. – № 3. – С. 52-61.
4. Neiman A., Guseva A., Trifonova M. Surface reaction diffusion during formation of molybdates and tungstates // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 141-142. – P. 321-329. DOI
5. Guseva A., Neiman A., Konisheva E., Trifonova M., Gorbunova E. The interface transport of  $V_2O_5$  and  $WO_3$  into  $CaMo(W)O_4$  stimulated by an electric field // *Surface Science*. – 2002. – V. 507-510. – P. 140-145. DOI
6. Нейман А.Я., Гусева А.Ф., Трифонова М.В., Суханкина И.В. Поверхностная реакционная диффузия при синтезе молибдатов и вольфраматов: роль фазового состава продуктов // *Журнал неорганической химии*. – 2005. – Т. 50, № 3. – С. 367-372.
7. Yefimov Yu.A., Ivanov A.O. A Mathematical model of surface-reaction diffusion // *Int. J. Fluid Mech. Research* – 2000. – V. 27, N. 2-4. – P. 312-319.
8. Левенских А.В., Иванов А.О. Математическое моделирование поверхностной реакционной диффузии. Численное решение // Математическое моделирование в естественных науках: Тез. докл., XIV Всерос. шк.-конф. мол. уч., Пермь. – Пермь: ПГТУ, 2005. – С. 43.
9. Пермикин Д.В. Исследование модели поверхностной реакционной диффузии при условии фронтального взаимодействия веществ // Проблемы теоретической и прикладной математики: Тр. 37-ой регион. молод. шк.-конф., Екатеринбург, 2-6 февраля 2006 г. – Екатеринбург: УрО РАН – С. 259-263.
10. Зверев В.С. Моделирование поверхностной реакционной диффузии и численное решение // *Матем. моделирование*. – 2010. – Т. 22, № 7. – С. 82-92.
11. Химическая энциклопедия: В 5 т. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц и Н.С. Зефилов. – М.: Советская энциклопедия, Большая российская энциклопедия, 1988-1998.
12. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. – М.: Высш. шк., 2001. – 550 с.
13. Александров Д.В. К теории зарождения двухфазной зоны концентрационного переохлаждения // *ДАН*. – 2003. – Т. 392, № 3. – С. 322-327.
14. Самарский А.А., Вабищевич П.Н. Вычислительная теплопередача. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 784 с.
15. Калиткин Н.Н. Численные методы. – М.: Наука, 1978. – 512 с.
16. Fisher J.C. Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion // *J. Appl. Phys.* – 1951. – V. 22, N. 1. – P. 74-77. DOI

Поступила в редакцию 21.03.11; опубликована в электронном виде 11.04.12

## Сведения об авторах

Пермикин Дмитрий Владимирович, кфмн, нс, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), 620083 Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51; E-mail: permikindv@mail.ru

Зверев Владимир Сергеевич, стажер-исслед., УрФУ; E-mail: v-s-zverev@yandex.ru