



Кафедра химической технологии и новых материалов

д.ф.-м.н. Хейфец Л.И., к.ф.-м.н. Зеленко В.Л.

**Математическое моделирование процесса термического
расширения интеркалированного графита**

Методическое руководство

**Под редакцией зав. кафедрой химической технологии и новых
материалов д.х.н. проф. В.В.Авдеева**

Москва 2008 г.

Содержание.

Введение.....	3
1. Основные особенности терморасширения.....	3
1.1. Обратимое терморасширение графита.	4
1.2. Необратимое терморасширение графита.	6
2. Структура пор в терморасширенном графите.	9
3. Физико-химические основы терморасширения ИГ.....	11
4. Элементы теории разрушения твердых тел.	15
4.1. Теория разрушения Гриффитса.	18
4.2. Кинетическая теория разрушения С.Н.Журкова.	23
4.3. Изменения в графитовой матрице при терморасширении.	25
5. Математическое моделирование стадии терморасширения зерна интеркалированного графита.	27
5.1. Начальная стадия терморасширения.	27
5.2. Основные предположения для математического моделирования начальной стадии терморасширения.....	30
5.3. Математическая модель с пространственно распределенными параметрами.....	32
5.4. Анализ размерностей.	35
6. Приближенная модель начальной стадии терморасширения.	38
7. Приложение. Краткие рекомендации к решению уравнений математической модели терморасширения с распределенными параметрами.	45
8. Задачи.	46
9. Рекомендуемая литература по теории разрушения твердых тел (для дипломников кафедры):.....	49

Введение.

Данное руководство является теоретической частью задачи Практикума по химической технологии «Пенографит и новые материалы на его основе», выполняемой студентами 4-го курса Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова. Выполняя эту часть задачи, студенты знакомятся с физико-химическими основами процесса терморасширения интеркалированного графита и механики разрушения наноструктурных материалов, используют метод математического моделирования для определения потери массы интеркалированного графита в процессе терморасширения и максимального внутреннего напряжения, сравнивая найденное значение с условием разрушения Гриффитса. В процессе выполнения теоретической части студент определяет технологические параметры процесса с целью оценки максимально возможной степени расширения после окончания стадии нагрева.

Считаем своим приятным долгом выразить благодарность сотрудникам кафедры ХТиНМ к.х.н. Лешину В.С. и д.х.н. Сорокиной Н.Е. за обсуждение содержания методического руководства и помощь в подборе литературных ссылок.

1. Основные особенности терморасширения.

Терморасширение (exfoliation) интеркалированного графита вдоль кристаллографической оси *c* объясняется повышением давления газа внутри графитовой матрицы, происходящим при достаточно большой скорости нагрева образца интеркалированного (ИГ) или окисленного (ОГ) графита вследствие либо испарения интеркалята либо выделения газообразных продуктов химической реакции с участием интеркалята и его производных. Это явление сопровождается значительным (в сотни раз) увеличением объема испытуемого образца.

Здесь следует сделать одно замечание: более точной интерпретации английского термина exfoliation соответствовал бы в русском языке термин расслоение или расщепление. Такой термин точнее представляет те превращения, которые испытывает графитовая матрица в результате последовательных операций интеркалирование → промывка → нагрев; тем более что широко известное явление расширения материалов при нагревании носит, как правило, обратимый характер и не сопровождается изменением структуры нагреваемого материала. Поскольку в отечественной технологии традиционно употребляют термин «терморасширение» мы в дальнейшем будем им пользоваться.

Четыре фундаментальных предположения определяют необходимые условия терморасширения интеркалированного графита:

- 1) при терморасширении имеет место конкуренция двух процессов: образование газовой фазы, что ведет к повышению давления внутри образца, и, как следствие, повышению механического напряжения в структуре образца, и десорбция газа из образца;
- 2) при терморасширении увеличение объема происходит в основном только вследствие изменения высоты частицы, т.е. вдоль кристаллографической оси c ; соответственно диаметр частицы остается постоянным
- 3) способность ИГ к терморасширению зависит от присутствия в образце в достаточном количестве **хорошо упорядоченных пакетов графеновых плоскостей**. Впервые это предположение высказал в 1932 году Н.Thiele⁽¹⁾. Позднее М.Dowell⁽²⁾ экспериментально показал, что присутствие кристаллографических доменов определенного размера есть необходимое условие для необратимого терморасширения ИГ. Основываясь на результатах своих экспериментов по отжигу при больших температурах исходного графита с последующей их интеркаляцией и терморасширением, он оценил характерный размер L_D области упорядоченности вдоль оси c как ~ 75 нм. Будем называть предположение 3) гипотезой Довелла, области упорядоченности - *доменами Довелла*, а их характерный размер – *масштабом Довелла* L_D ;
- 4) способность ИГ или ОГ к терморасширению зависит от характерного размера частиц графита, который не должен быть слишком маленьким, обычно считают, что он не должен быть меньше 75 нм ⁽³⁾. В этом случае велика вероятность появления кластеров интеркалята достаточного размера, что способствует снижению энергии связи между графеновыми плоскостями.

На основе накопленной к настоящему времени экспериментальной информации наблюдаемое явление терморасширения можно разделить на два класса⁽³⁾: обратимое терморасширение и необратимое терморасширение.

1.1. Обратимое терморасширение графита.

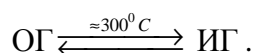
В экспериментах по обратимому терморасширению обычно использовались образцы ИГ, приготовленные на основе одиночного кристалла графита, или таблетки из высокоориентированного пиролитического графита (HOPG), отмытые далее до так называемого остаточного соединения, или «комплекса». В отечественной литературе такие соединения часто называют «окисленный графит», поэтому мы будем пользоваться аббревиатурой ОГ. Когда полученные соединения медленно нагревают до умеренных

¹ Н.Thiele. Anorg. Allgem. Chem., 1932, v.207, p.340

² М.В.Dowell. Exfoliation of Intercalated Graphite. Part 1. Effect of Graphite Crystallinity. Ext. Abst. Program, 12th Bien. Conf. Carbon, p.31, American Carbon Society, 1975

³ D.D.L.Chung. Review Exfoliation of Graphite. J.Mater.Sci., 1987, v.22, p.p. 4190-4198. (ссылка [30])

температур, например, до 300⁰С, они демонстрируют увеличение объема до десяти и более раз. При охлаждении исследуемые образцы сжимаются практически до первоначального размера (рис. 1 из работы³). Наблюдаемое явление исследователи называют обратимым расширением и связывают с фазовым переходом между ОГ и ИГ. Другими словами, при умеренном нагреве ОГ превращается в ИГ, который при охлаждении превращается обратно в ОГ



При обратимом терморасширении наблюдается четко выраженный гистерезис на графике зависимости изменения объема от температуры (рис. 1). Подчеркнем, что конечным продуктом при выполнении полного цикла нагрев-охлаждение в обратимом терморасширении является ИГ, но не терморасширенный графит, даже если в момент максимального нагрева наблюдается заметное увеличение объема исходных частиц, которое может быть много больше, чем обычное термическое расширение графитовой матрицы при нагревании до той же температуры. Именно в этом кроется возможность осуществить повторный цикл терморасширения. Фундаментальные физико-химические явления в обоих случаях те же самые.

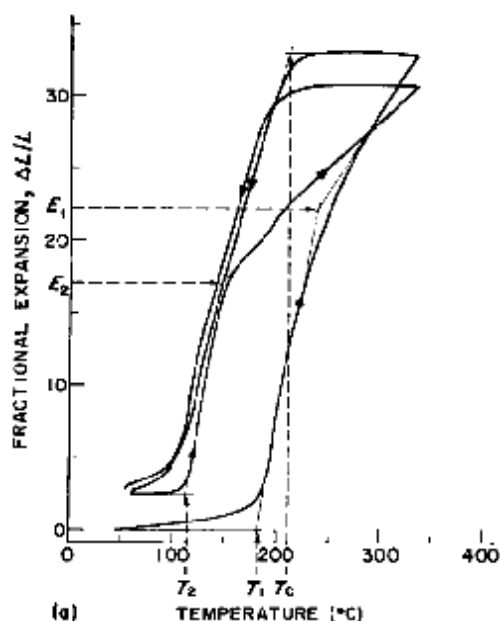


Рис. 1. Увеличение объема при постепенном нагревании. Первые два цикла расширение-сжатие при обратимом терморасширении.

Интересно оценить давление, которое возникает на начальной стадии терморасширения в области умеренных температур. Американский специалист D.Chung с сотрудниками, исследуя образцы высокоориентированного пиролитического графита,

интеркалированного бромом, экспериментально установил⁴, что, начиная с температуры начала терморасширения, давление, которое следует приложить к образцу, чтобы предотвратить его расширение, резко возрастает нелинейным образом с ростом температуры. Это хорошо видно на рисунке 2 из цитируемой работы. Уже при 220⁰С внутреннее давление достигает почти 15 атм. При понижении температуры наблюдается явление гистерезиса: кривая термического сжатия лежит левее кривой термического расширения. Очевидно, оба явления гистерезиса – гистерезис зависимости изменения объема (рис. 1) и гистерезис внутреннего давления (рис. 2) - взаимообусловлены.

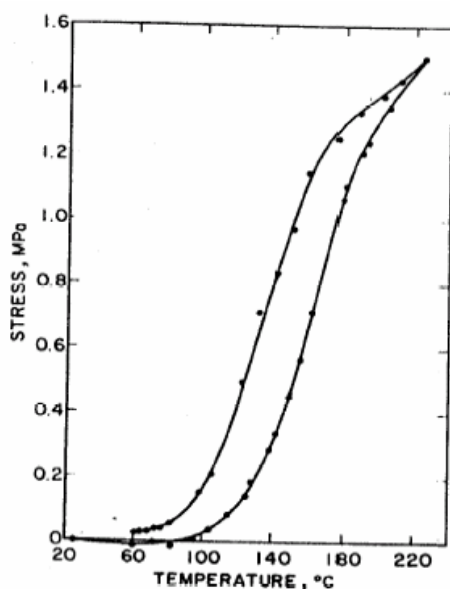


Рис. 2. Увеличение внутреннего напряжения в ИГ в зависимости от температуры образца.

1.2. Необратимое терморасширение графита.

Если ОГ быстро нагреть до более высокой температуры (порядка 1000⁰С) объем исходных зерен ОГ увеличивается в сотни раз. При последующем охлаждении расширенный графит никогда не возвращается в исходное состояние. Это явление называют необратимым расширением, а получившийся при этом материал называют терморасширенным графитом. Терморасширенный графит составляет основу промышленного производства различных изделий⁵.

Исходным материалом для получения терморасширенного графита является графит в форме чешуек, у которых высота значительно меньше поперечного размера. Из этого материала готовят материал-предшественник, или прекурсор, в качестве которого выступают как соединения ИГ, так и ОГ. Самый простой и наиболее употребляемый в

⁴ D.Chung, L.Wong. International Journal of Thermophysics, 1988, v.9, No 2, p.p.279-282

⁵ В.В.Авдеев. Соединения внедрения в графит и новые углеродные материалы на их основе: синтез, физико-химические свойств, применение. Дисс. на соиск. уч. степ. д.х.н. Химфак, МГУ, 1996 г.

промышленном производстве способ приготовления прекурсора для бисульфата графита состоит в следующем: натуральный графитовый порошок погружают при комнатной температуре в смесь, состоящую из концентрированной серной кислоты, в которую добавлено небольшое количество окислителя, чаще всего азотной кислоты. Результатом этого является так называемый бисульфат графита БГ той или иной степени.

В последнее время все шире используется для получения ИГ электрохимический способ, в котором в качестве окислителя используются электрохимические превращения на аноде. На рис. 3 представлена заимствованная из статьи⁶ схема электрохимической ячейки для получения ИГ.

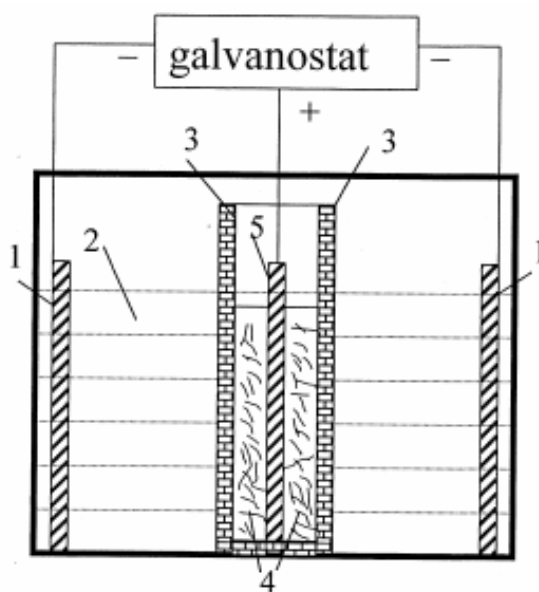


Рис. 3. Схема электрохимической ячейки для получения ИГ. 1 – катод из нержавеющей стали, 2 – электролит, 93% масс серная кислота, 3 – полипропиленовая сетчатая коробочка, в которую насыпан исходный графит (4) в виде чешуек со средним размером $3 \cdot 10^{-6}$ м., 5 - анод из нержавеющей стали. Количество пропущенного через ячейку электричества измеряется посредством гальваностата.

Если нет побочных электрохимических реакций на аноде, то все пропущенное электричество идет на зарядку графитовой матрицы. Заряд графитовой матрицы компенсируется соответствующими противоионами, расположенными в межслоевом пространстве. Например, если в качестве электролита используется концентрированная серная кислота, противоионом в объеме положительно заряженной графитовой матрицы служит бисульфат-анион HSO_4^- , окруженный оболочкой из нескольких молекул серной кислоты. Если в качестве электролита используется азотная кислота, противоионом в

⁶ F.Kang, Y.-P.Zheng et al. Effect of preparation conditions on the characteristics of exfoliated graphite. Carbon, 2002, v.40, p.p.1575-1581.

объеме положительно заряженной графитовой матрицы служит нитрат-анион NO_3^- , окруженный оболочкой из нескольких молекул азотной кислоты.

В целом структура полученного соединения эквивалентна двойному электрическому слою, распределенному в объеме графитовой матрицы. Нельзя исключить, что наряду с процессом заряжения графитовой матрицы на аноде возможны те или иные электрохимические превращения, в том числе и с участием поверхностных функциональных групп. Поэтому без некоторых дополнительных предположений оценить номер ступени образовавшегося ИГ, основываясь только на общем количестве пропущенного через графитовый анод электричества, не представляется возможным.

Полученный химическим или электрохимическим методом ИГ отмывают в воде, чтобы избавиться от избытка кислоты. В процессе отмывки в результате определенных химических реакций ИГ конвертируется в ОГ. ОГ в отличие от ИГ содержит гораздо меньше интеркалята или остаточных соединений и не демонстрируют регулярную ступенчатую структуру при исследовании на рентгеновском дифрактометре.

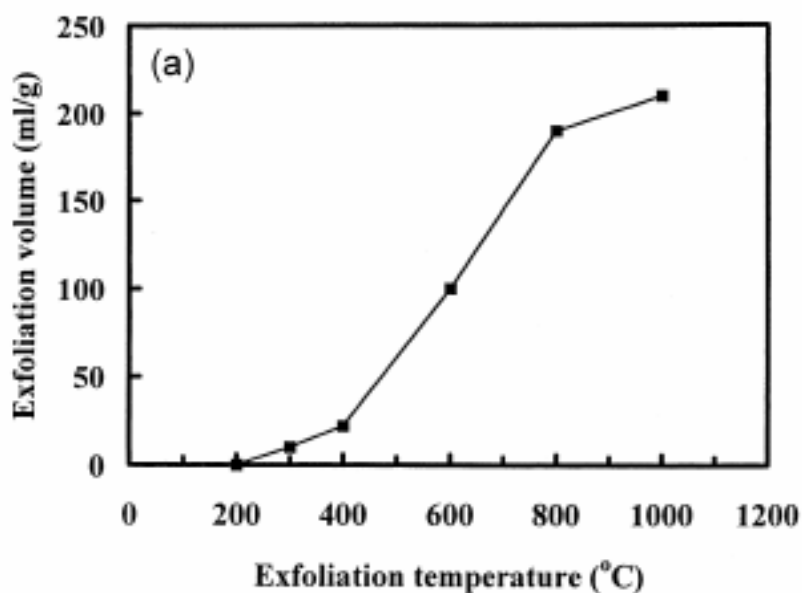


Рис. 4. Изменение объема ОГ при терморасширении в зависимости от температуры.

ОГ подвергается затем быстрому нагреву при температурах порядка $800^{\circ}C$. В лабораторных условиях, помещая известную массу ИГ или ОГ на определенное время в муфельную печь с заданной температурой, нетрудно измерить как суммарную величину потери массы, так и увеличение объема при терморасширении. Увеличение объема при терморасширении зависит от многих факторов, в том числе от температуры и скорости изменения температуры. На рис. 4, заимствованном из той же статьи⁶, представлена

зависимость увеличения объема от температуры печи для образцов ОГ, полученных отмывкой электрохимического ИГ (33.3 А-ч/г в концентрированной серной кислоте) и выдержанных затем в печи при соответствующей температуре в течение 10 с. Чем выше температура, тем больше при прочих равных условиях увеличение объема. При этом в области пониженных температур (200 - 400⁰С) и в области высоких температур (800 – 1000⁰С) изменение объема меньше, чем в промежуточной области (400-800⁰С).

2. Структура пор в терморасширенном графите.

При исследовании структуры терморасширенного графита чаще всего используют сканирующую электронную микроскопию, низкотемпературную адсорбцию азота и рентгеновскую дифрактометрию. К сожалению, два последних метода не очень информативны: первый из-за низкой удельной поверхности по причине малого содержания микропор, а второй из-за слабой разницы в количественных значениях параметров решетки исходного и терморасширенного графита. Напротив, сканирующая электронная микроскопия демонстрирует характерную морфологию терморасширенного графита, но пока не позволяет, к сожалению, получить значимые количественные характеристики исследуемого материала.

Результатом терморасширения ОГ является иерархическая структура пор в конечном продукте, имеющем ярко выраженную «червеобразную» форму. Приведенные на рис. 5 несколько фотографий из работы⁷ иллюстрируют сказанное. Все снимки получены на сканирующем электронном микроскопе. На них четко выделяются три характерных группы пор: промежутки между переплетенными между собой червеобразными частицами (а), плоские клинообразные поры, устья которых выходят на поверхность червеобразных частиц (b), эллипсоидальные поры, ведущие в глубь червеобразных частиц (с).

Размышляя над характером получаемых при терморасширении структур, M.Dowell предположил, что плоские дефекты, или трещины, возникающие или присутствовавшие изначально внутри доменов, снижают масштаб упорядоченности, если эти дефекты имеют значительную протяженность вдоль графеновой плоскости⁸. Отсюда он сделал вывод, что терморасширение ведет к уменьшению характерного размера упорядоченного домена L_D , т.к. при терморасширении происходит расщепление доменов вдоль графеновых

⁷ M.Inagaki, F.Kang, M.Toyoda. Exfoliation of Graphite via Intercalation Compounds. Chemistry and Physics of Carbone, 2004, v. 29, p.p. 1-69.

⁸ M.B.Dowell. Exfoliation of Intercalated Graphite. Part 2. Structure, Porosity, and the Mechanism of Exfoliation. Ext. Abst. Program, 12th Bien. Conf. Carbon, p.31, American Carbon Society, 1975.

плоскостей вследствие появления трещин, или плоских дефектов. При повторной интеркаляции сжатого терморасширенного графита и последующего за этим терморасширения структура будет воспроизводиться вследствие испарения и расширения интеркалята в уже имеющихся дефектах.

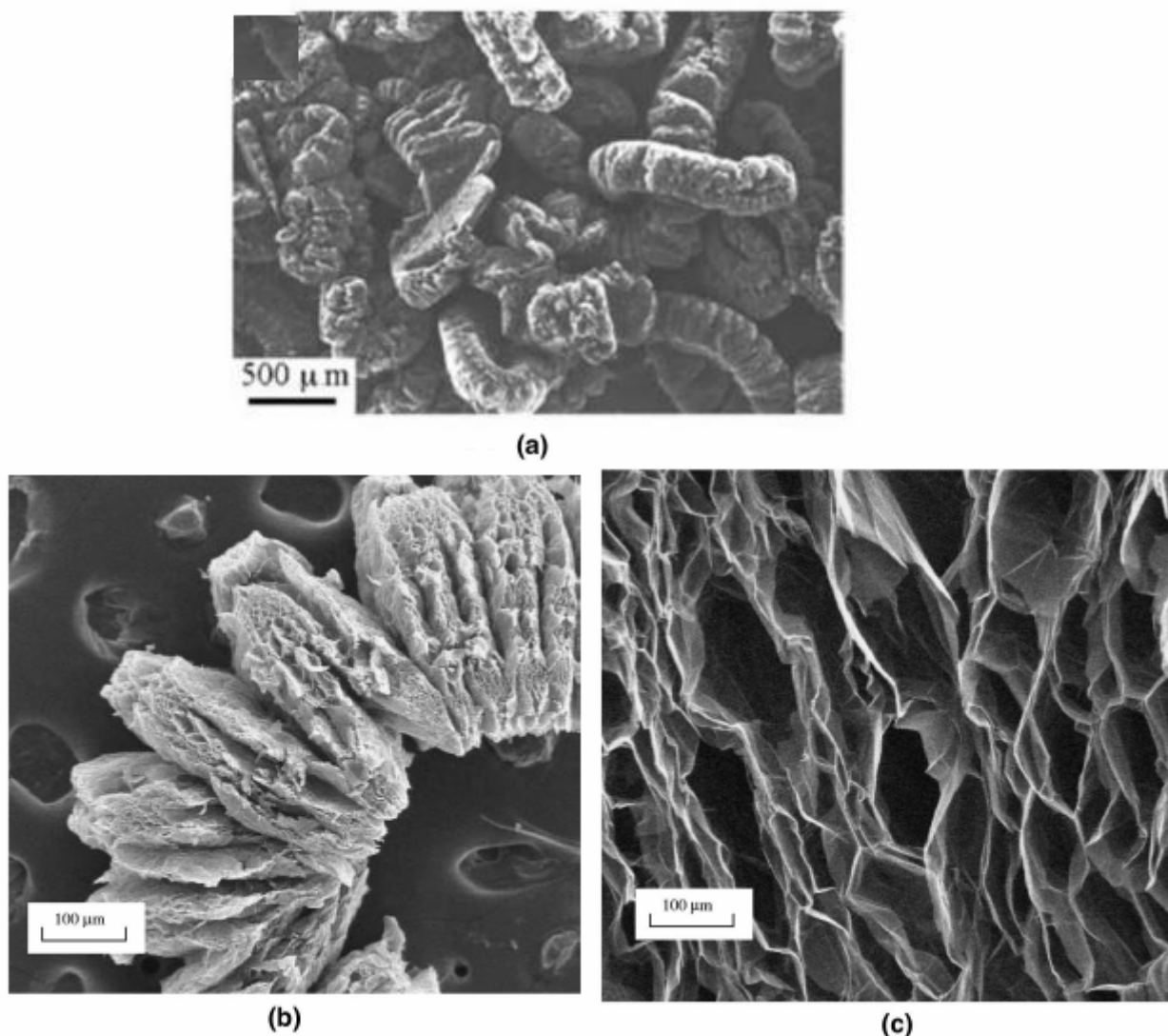


Рис. 5. Результаты сканирование терморасширенного графита на сканирующем электронном микроскопе. ОГ получен путем отмывки из электрохимического ИГ (33.33 А-ч/г). Температура терморасширения $T=1000^{\circ}\text{C}$

Несмотря на кажущееся разрушение исходного графита, как расширенный так и исходный графиты демонстрируют одинаковую упорядоченность на больших масштабах⁹. Другими словами, терморасширенный графит кристаллографически является обычным графитом. Это свойство терморасширенного графита используется при создании проводящих графито-полимерных композиций с очень низким порогом перколяции по

⁹S.Andersen and D.Chung. Carbon, 1984, v.22, No 3, p.p.253-263.

проводимости - порядка 1% масс¹⁰. В качестве графитового наполнителя в этих композициях используют специальным образом раздробленный (ультразвуком) терморасширенный графит с частицами размером порядка 30 - 80 нм. С другой стороны, если при создании графит-полимерных композиций использовать очень мелкий графитовый порошок фракции 7500 меш, то порог перколяции по проводимости будет порядка 7% масс. Такое различие в величинах порога перколяции требует осмысления.

3. Физико-химические основы терморасширения ИГ.

Французский исследователь G.Furдин показал¹¹, что если скорость нагрева частицы интеркалированного или окисленного графита не достаточно высокая, то потеря массы вследствие десорбции на этапе, предшествующем терморасширению, может быть большой. Но и в этом случае после терморасширения наблюдается значительное увеличение объема. Из характера зависимости, приведенной на рис. 6, следует, что при скорости нагрева 19⁰/мин к моменту начала терморасширения в исследуемом образце остается около 20% от исходного интеркалята.

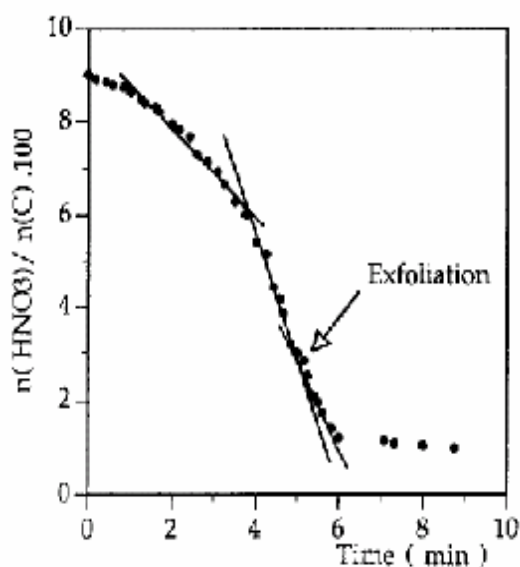


Рис. 6. Потеря массы во времени при скорости нагрева 19⁰/мин. Рисунок из работы¹¹.

Тем не менее, этого количества интеркалята достаточно для значительного увеличения объема при терморасширении графита. Отсюда можно сделать вывод, что в терморасширении может участвовать лишь небольшое количество интеркалята. В качестве иллюстрации высказанного предположения рассмотрим приведенную в этой же работе таблицу, из которой следует, что количество интеркалята, соответствующее 10-й

¹⁰ G.Chen et al. Carbon, 2003, v.41, p.p.619-621.

¹¹ G.Furдин (Fuel, 1998, v.77, No 6, p.p.479-485

ступени, может инициировать значительное расширение, превышающее начальный размер в 170 раз.

Таблица. Влияние состава исходного ИГ (интеркалят – HNO_3) на удельную поверхность и

Степень исходного ИГ	3	4	7	10
Удельная поверхность ТРГ, $\text{м}^2/\text{г}$	30	27	30	29
Коэффициент расширения	180	180	185	170

Более того, из приведенных в таблице данных следует, что номер ступени вплоть до 10-й ступени практически не влияет на степень конечного увеличения объема. Это может быть объяснено тем, что основная масса интеркалята во время нагрева успевает десорбироваться в окружающую среду за исключением кластеров интеркалята, заключенных в замкнутых или полужамкнутых «ловушках», возникших на месте плоских дефектов или микротрещин.

Было установлено¹², что процесс терморасширения состоит из нескольких последовательно протекающих «рывков» расширения в области температур выше температуры начала терморасширения, что говорит о дискретном активационном характере процесса. Эксперименты с измерением акустического излучения подтверждают дискретность процесса формирования «поровой» структуры. Из спектра излучения, приведенного на рис. 7, четко видна дискретность звуковой эмиссии, которая является отражением дискретных процессов разрушения внутри частицы графита.

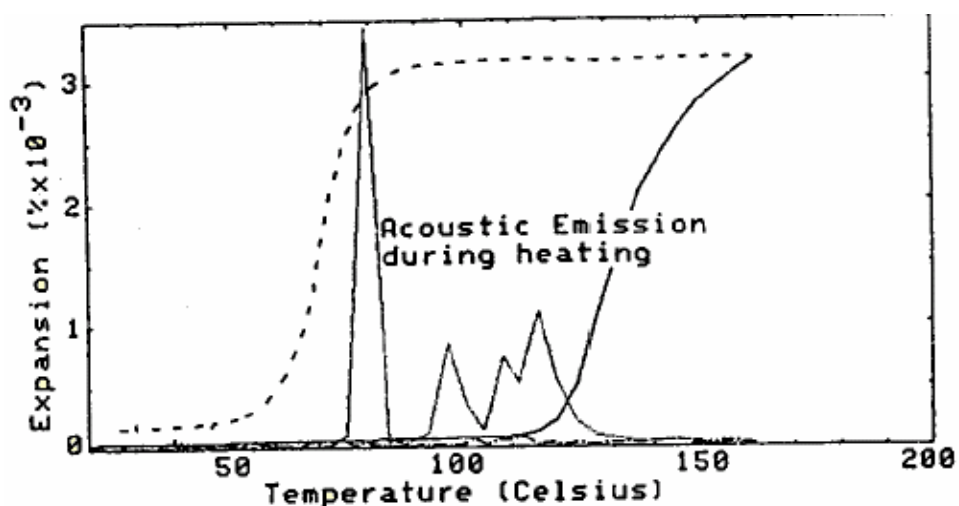


Рис. 7. Спектр звуковой эмиссии, наблюдаемый в процессе терморасширения интеркалированного графита¹² с ростом температуры .

¹² S.Andersen and D.Chung. Carbon, 1984, v.22, No 3, p.p.253-263

Основываясь на этих исследованиях, иерархию структуры терморасширенного графита можно схематично представить дискретным спектром характерных масштабов. На модифицированном нами рисунке 8 из работы¹³ представлен спектр характерных структурных масштабов в терморасширенном графите.

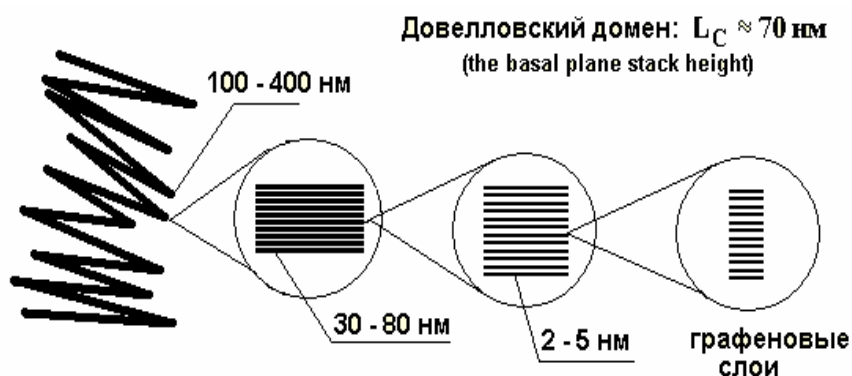


Рис. 8. Спектр характерных масштабов в терморасширенном графите.

Толщина основной несущей компоненты червеобразной графитовой частицы составляет величину порядка 400 нм, т.е. около 5-6 Довелловских масштабов. Внутри этой компоненты можно выделить квазирегулярное расположение пакетов толщиной порядка 0.5 – 1 Довелловского масштаба, но это уже не истинные домены Довела. Они оказались разрыхленными на несколько (порядка 10 -15) частей толщиной 2 – 5 нм из упорядоченных графеновых слоев с расстоянием между ними 3.54 Å.

Расширение частиц интеркалированного графита увеличивается, если химическая активность интеркалянта становится меньше, например, вследствие разбавления интеркалянта или нагрева. И наоборот. Эти факты находят свое качественное объяснение в теории нуклеации. Действительно, в случае большей химической активности интеркалянта вероятность возникновения зародышей новой фазы больше, т.е. их концентрация больше. Соответственно, следует ожидать, что структура терморасширенного графита будет тоньше, и расширение меньше. В случае меньшей химической активности интеркалянта зародышей меньше, но их размер больше.

Значительный интерес представляют немногочисленные экспериментальные исследования, в которых авторы измеряли внутренние напряжения, возникающие при терморасширении интеркалированного графита. На специальной установке, позволяющей одновременно измерять напряжение и деформацию в испытуемом образце ИГ или ОГ, Chung с сотрудниками получили убедительные данные, позволяющие не только сопоставить количество испаренного интеркалянта и давление пара, но и измерить

¹³ G.Chen et al. Carbon, 2003, v.41, p.p.619-621.

соотношение между деформацией и напряжением. На рис. 9 из работы¹⁴ показана зависимость напряжения от деформации (в данном случае под деформацией авторы понимают относительное удлинение) на стадии растяжения частицы и на стадии ее сжатия.

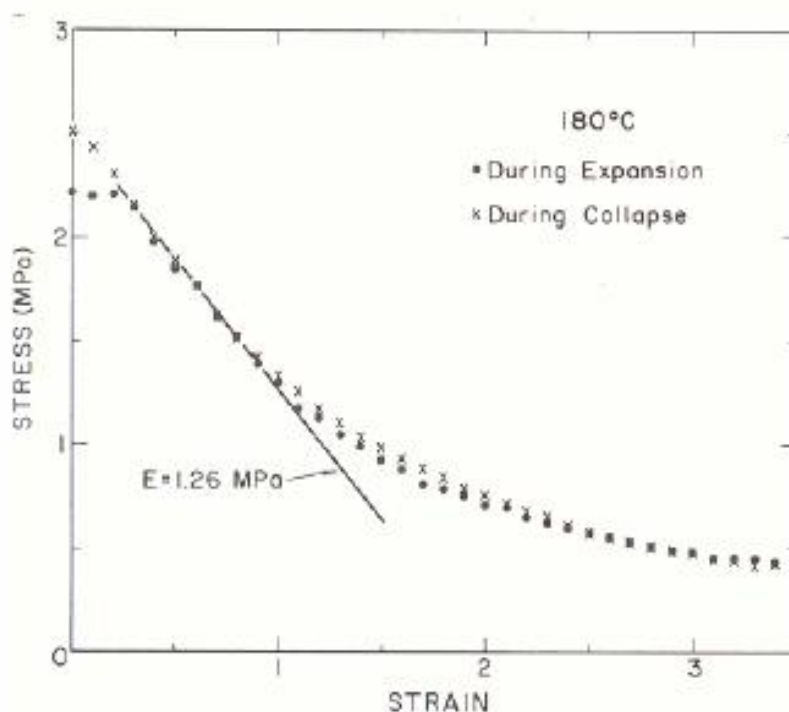


Рис. 9. Зависимость напряжения от удлинения в образце ИГ

За исключением узкого участка малых деформаций обе кривые совпадают, что говорит об обратимом характере изменения состояния графита. Кроме того, оказалось возможным оценить напряжение в области малых деформаций, т.е. модуль Юнга E терморасширенного графита, который оказался при температуре 180°C равным 1.3 МПа (при температуре 190°C $E = 1.8 \text{ МПа}$, а при температуре 200°C $E = 1.5 \text{ МПа}$; при температурах ниже 180°C напряжение не удалось измерить из-за малости измеряемой величины). Из этой зависимости нетрудно извлечь данные о количестве испарившегося интеркалята в приближении идеального газа. А именно, произведение напряжения S на удлинение l пропорционально при фиксированной температуре произведению давления на объем, т.е. числу молей газа. На рис. 10 из этой же работы представлена зависимость произведения напряжения на удлинение (аналог $P \cdot V$) от относительно удлинения.

¹⁴ D.Chung. Carbon, 1987, v. 25, No 3, p.p. 361-365

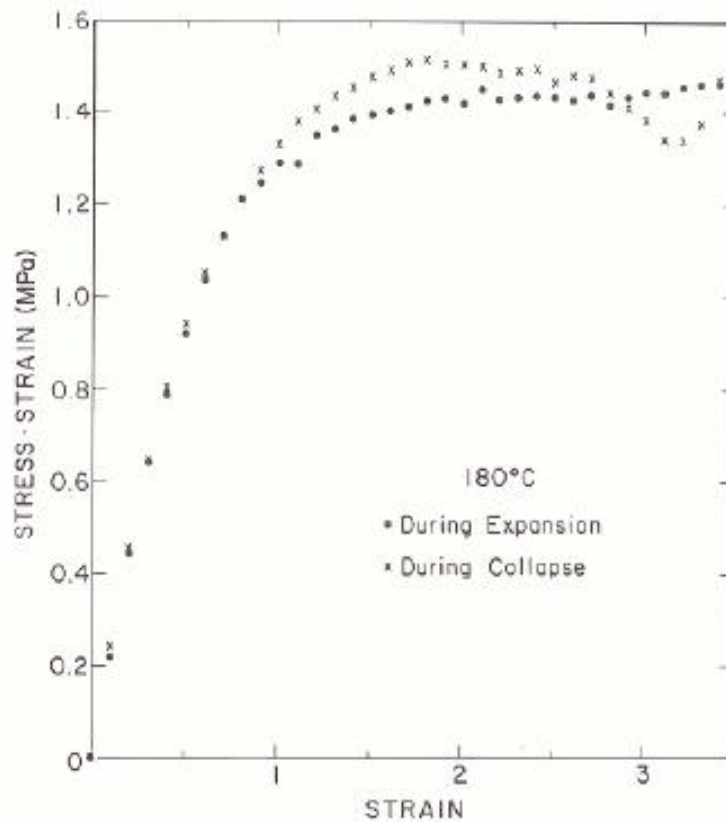


Рис. 10. Зависимость произведения величин напряжения и удлинения $S \cdot l$ от относительного удлинения l .

4. Элементы теории разрушения твердых тел.

Под прочностью тела понимают его способность сохранять свою целостность под действием системы внешних сил, не разделяясь на отдельные фрагменты, в противном случае говорят, что наступило разрушение. Процесс разрушения развивается на нескольких масштабах. Когда макроскопическое тело разваливается на макроскопические части, или когда внутри отдельных структурных компонентов, составляющих тело, появляются трещинки, или когда рвется связь между атомами. Количество энергии, требуемое для разрыва почти всех типов химических связей, можно достаточно хорошо рассчитать. Для большинства твердых тел, с которыми мы имеем дело в технике, общее количество энергии, требуемое для разрыва всех связей по любой единичной плоскости в любом поперечном сечении, весьма близки между собой и не сильно отличаются от величины 1 Дж/м^2 . Во многих случаях это количество энергии есть то же самое, что и поверхностная энергия, тесно связанная с поверхностным натяжением как жидкостей, так и твердых тел. Когда мы имеем дело с материалами, которые носят название **хрупких** - к ним относятся камень, кирпич, стекло и фаянс, - упомянутое количество энергии и есть почти вся та энергия, которую мы должны сообщить телу, чтобы произвести разрушения.

Напротив, согласно самой простой оценке упругая энергия, которую можно запасти в 1 кг сухожилий, достаточна для того, чтобы создать 2500 м² свежей поверхности битого стекла. Вот почему мы можем легко расколоть кирпич, разбить тарелку или бокал.

Относительно реакции на прилагаемые нагрузки все тела можно разделить на два класса: упругие тела и пластические тела. Большинство твердых тел после снятия нагрузки, вызывавшей смещения, восстанавливало свою первоначальную форму. Такое поведение называется упругим и является совершенно обычным. В то же время форма некоторых твердых и "почти твердых" тел, таких, как замазка, пластилин, полностью не восстанавливается, они остаются деформированными и после снятия нагрузки. Такое поведение называется пластическим. В конечном итоге, упругая или пластическая реакция тела зависит от многих факторов, например, от величины и времени действия нагрузки. Когда тело падает на воду с большой скоростью, вода реагирует совсем по-другому, нежели при умеренных скоростях падения.

В самом простом случае каждому твердому телу можно сопоставить предел прочности s^* , т.е. напряжение, при котором стержень из этого материала разрушается при растяжении. В теле, находящемся под действием системы внешних сил, возникает поле внутренних сил, или напряжений, поэтому полагают, что разрушение материала начинается в той точке тела, где напряжение впервые достигает значения предела прочности s^* .

В классической механике упругие свойства изотропных твердых тел описываются двумя параметрами: модулем Юнга E и коэффициентом Пуассона m .

Модуль Юнга определяется как коэффициент пропорциональности между растягивающим напряжением p , Н/м², приложенным к телу, и его относительным удлинением $\frac{\Delta l}{l}$, где l исходная длина, Δl - удлинение,

$$\frac{\Delta l}{l} = p / E . \quad (4.1)$$

Модуль Юнга E имеет размерность давления, Н/м². Это соотношение можно представить в стандартных обозначениях

$$e = s / E , \quad (4.2)$$

где e - деформация (аналог относительного удлинения), s - напряжение, т.е. сила, отнесенная к единице площади, нормальной к вектору силы. В качестве иллюстрации приведем таблицу из книги Дж.Гордона¹⁵, в которой представлены величины модуля

¹⁵ Дж. Гордон. Конструкции, или почему вещи не ломаются. Издательство "Мир", Москва, 1980.

Юнга, полученные экспериментально для некоторых природных и синтетических материалов.

Значения модуля Юнга для различных материалов.

Материал	Модуль Юнга МН/м ²	Материал	Модуль Юнга МН/м ²
Мягкий покров взрослой самки саранчи *	0,2	Дерево (вдоль волокон)	14000
Резина	7	Свежая кость	21000
Пленка скорлупы яйца	8	Магний	42000
Хрящ человека	24	Обычное стекло	70000
Сухожилие человека	600	Алюминиевые сплавы	70000
Штукатурка	1400	Латунь и бронза	120000
Неармированный пластик, полиэтилен, нейлон	1400	Железо и сталь	210000
Фанера	7000	Окись алюминия (сапфир)	420000
		Алмаз	1200000

Коэффициент Пуассона представляет собой безразмерный параметр, значения которого лежат в интервале $0 < m < 0.5$. Этот коэффициент отражает способность тела к объемному сжатию или расширению. Если $m = 0.5$, то тело является несжимаемым, при растяжении стержня из такого материала поперечное сечение будет уменьшаться обратно пропорционально его удлинению, так что объем тела останется постоянным. Если $m < 0.5$, то при растяжении объем стержня будет увеличиваться, а при сжатии – уменьшаться.

Историческая справка (цитируется по книге¹⁵). *Закон упругости (4.1) был впервые сформулирован знаменитым английским ученым Робертом Гуком, современником и оппонентом Исаака Ньютона. Опубликованная в 1679 году статья Гука называлась "Сила сопротивления, или упругость". В ней впервые прозвучало знаменитое утверждение "ut tensio sic vis" - "каково растяжение, такова и сила". Именно это утверждение вот уже триста с лишком лет известно как закон Гука. Неколебимый авторитет великого Ньютона, который очень неприязненно относился к Гуку, остановил развитие науки о разрушении на полтора века. Кроме Ньютона и предрассудков XVIII в. главной причиной столь долгого застоя в теории упругости было то, что те немногие ученые, которые все же занимались этой проблемой, пытались анализировать силы и перемещения, рассматривая конструкцию целиком, как это делал и Гук, вместо того чтобы перейти, к силам и деформациям, которые существуют в каждой точке внутри материала. Предпринимавшиеся в XVIII и XIX вв. такими выдающимися умами, как Леонард Эйлер (1707-1783) и Томас Юнг (1773-1829), попытки решать вполне*

стандартные с сегодняшней точки зрения задачи кажутся современному инженеру невероятнейшими интеллектуальными ухищрениями.

Следующей вехой в этой науке стала концепция, основанная на необходимости рассмотрения локальной реакции материала на внешнее воздействие. Эта концепция сводится к понятиям напряжения и деформации и впервые в обобщенной форме была сформулирована великим французским математиком Огюстом Коши (1789-1857) в его статье, направленной во Французскую академию наук в 1822 г. Спустя полтора века после работы Гука эта статья стала самым важным событием в истории развития теории упругости. Коши ввел представление о локальном напряжении с целью более общего описания состояния тела в любой его точке. Теперь закон Гука можно было представить в виде (4.2). Другими словами, напряжение в твердом теле напоминает давление в жидкости или газе, а уравнение Гука можно рассматривать как уравнение состояния твердого тела. Напряжение является откликом на воздействие внешних сил на атомы и молекулы, из которых состоит материал и которые вынуждены под действием этих сил сближаться или удаляться друг от друга.

Современная теория разрушения твердых тел базируется на механике сплошных сред, термодинамике и физической кинетике. Это чрезвычайно развитый раздел механики, и дать законченный обзор этой теории в рамках данного методического пособия не представляется возможным. Поэтому мы остановимся только на двух исторически важных аспектах развития этой теории.

4.1. Теория разрушения Гриффитса.

Идеальные тела, например, идеальные кристаллы, обладают колоссальным запасом прочности. В таблице из статьи¹⁶ приведены для сравнения величины теоретической $S_{r, th}$ и экспериментальной $S_{r, pr}$ прочности некоторых металлов на разрыв.

Материал	$S_{r, th}$, ГПа	$S_{r, pr}$, ГПа
Алюминий	7	0.1 – 0.2
Цинк	10	0.05 – 0.1
Медь	13	0.2 – 0.3
Никель	21	0.1 – 0.3

¹⁶ В.Р.Регель и А.И.Слуцкер. Структурно-динамическая гетерогенность – основа физики разрушения твердых тел. Соросовский образовательный журнал, 2004, т. 8, №1, с.с. 86-92.

Столь разительное отличие теоретической $s_{r,th}$ и наблюдаемой $s_{r,pr}$ прочности объясняется неидеальностью структуры реальных тел, присутствием в них многочисленных дефектов. Чем больше дефектов, тем легче разрушить тело.

Первая сформулированная с позиций физической химии теория разрушения твердого материала была создана английским ученым А.А.Гриффитсом в 1920 году, когда он опубликовал фундаментальную работу «Явление разрушения и течения в твердых телах»¹⁷. Значение этой работы для последующего развития теории разрушения трудно переоценить. В соответствии с теорией Гриффитса твердое тело рассматривается как сплошная среда, содержащая много маломасштабных дефектов в виде микротрещин, которые действуют как концентраторы напряжений при наложении внешних нагрузок. Перенапряжения, возникающие в окрестности микротрещин, можно рассматривать как возмущения в поле напряжений твердого тела. Эти возмущения в определенных условиях ведут к потере устойчивости внутреннего напряженного состояния, тело начинает «разгружаться», деформационная составляющая внутренней энергии уменьшается, и возникающие при этом силы совершают работу, результатом которой является создание новой поверхности, т.е. развитие трещины.

На рис. 11 из статьи¹⁸ схематично показано, как в плоском образце микротрещина масштаба L «разгружает» от напряжений область, расположенную в непосредственной окрестности трещины, одновременно концентрируя напряжения на концах трещины. Площадь зоны разгрузки порядка $pL^2/4$. Из соотношения (4.2) следует, что в теле без дефектов, равномерно нагруженном напряжением s , плотность деформационной, т.е. упругой составляющей внутренней энергии равна:

$$u = \int_0^e s(e) \cdot de = s^2 / 2E. \quad (4.3)$$

Здесь e - локальная деформация тела. Умножая выражение (4.3) на площадь «разгрузки» (см рис. 11), можно оценить величину высвобождаемой деформационной энергии при возникновении данной трещины

$$U_d = p \frac{L^2}{4} \cdot \frac{s^2}{2E} = pL^2s^2 / 8E. \quad (4.4)$$

С другой стороны, поверхностную энергию U_s данной трещины можно оценить как

$$U_s = 2gL, \quad (4.5)$$

¹⁷ Griffith A. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids // Phil. Trans. Roy. Soc. London. Ser A. 1921. V. 221. P. 163 - 198.

¹⁸ М.А.Штрель. Разрушение. Соросовский общеобразовательный журнал. Физика, 1997, №4, с.с. 91-98.

где g - плотность поверхностной энергии (поверхностное натяжение).

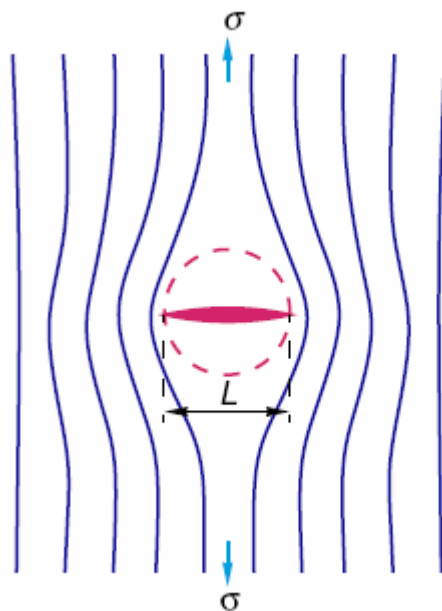


Рис. 11. Зона разгрузки вокруг микротрещины (рисунок из статьи М.А.Штремеля¹⁸).

Очевидно, что возможность развития трещины определяется взаимопревращением высвобождаемой при разгрузке деформационной (упругой) энергии U_d (4.4) и поверхностной энергии U_s (4.5) образующей трещины. Заметим, что скорость распространения трещины сравнима со скоростью звука в этой среде, вот почему разрушение твердых тел часто воспринимается как взрыв, лавина. На языке термомеханики разрушение является результатом локальной неустойчивости твердого тела, находящегося в поле внешних сил и внутренних напряжений: когда перенапряжение в зоне вершины микротрещины достигает уровня теоретической прочности, то происходит катастрофическое распространение трещины и образец разрушается на части. Подробное и физически ясное описание теории Гриффитса можно найти в 12-й главе книги А.В.Александрова и В.Д.Потапова «Основы теории упругости и пластичности»¹⁹.

Из общих соображений термодинамики следует, что уменьшение упругой (деформационной) составляющей внутренней энергии dU_d напряженного тела в процессе его «разгрузки» реализуется в виде работы dA (кинетической энергией и тепловыми эффектами мы пренебрегаем). Эта работа затрачивается, в частности, на разрыв межатомных связей при увеличении длины трещины, в результате чего возникает новая поверхность (рис. 12).

¹⁹ А.В.Александров, В.Д.Потапов. Основы теории упругости и пластичности. М.: Высш. школа, 1990г., 399с.

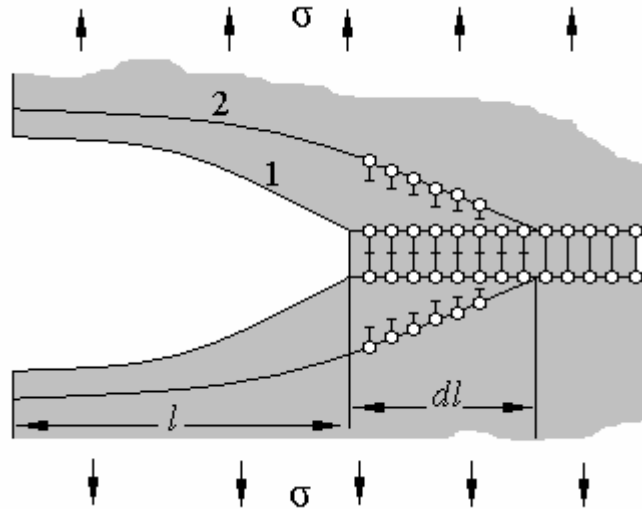


Рис. 12. Схема развития трещины по Гриффитсу (модифицированный рисунок из главы 12 книги¹⁹⁾). Условно показаны межмолекулярные связи до и после разрыва. 1 – граница трещины до начала ее продвижения. 2 – граница трещины после продвижения на dl .

Если вся высвобождаемая деформационная энергия переходит в поверхностную энергию, то поскольку при единичной толщине образца твердого тела увеличение длины трещины на dl ведет к увеличению поверхностной энергии на $2g \cdot dl$ мы получаем равенство

$$dU_d = 2g \cdot dl, \quad (4.6)$$

Поверхностная энергия g является характерной для данного тела постоянной величиной, равной по порядку величины работе разрыва межатомных связей. Производная $\frac{dU_d}{dl}$ выражает интенсивность высвобождения энергии деформации тела с ростом трещины, а взятая с обратным знаком эта производная является обобщенной силой, которую часто называют трещиноподвижной силой G .

В классической механике разрушения твердых тел имеется формула, связывающая изменение деформационной составляющей внутренней энергии при разгрузке тела путем удлинения трещины с трещиноподвижной силой, выраженной через фундаментальные характеристики напряженного состояния: модуль упругости Юнга E и коэффициент Пуассона m :

$$\frac{dU_d}{dl} = -\frac{(1+m)(c+1)K_I^2}{4E}. \quad (4.7)$$

В случае плоской деформации величина c связана с коэффициентом Пуассона следующим соотношением

$$c = (3 - 4m) \quad (4.8)$$

Постоянная K_I называется коэффициентом интенсивности напряжений и имеет размерность $\text{Н/м}^{3/2}$.

Если изменения внутренней энергии при локальной разгрузке напряженной области в окрестности вершин трещин достаточно для создания новой поверхности, то из формул (4.6) и (4.7) следует равенство

$$\frac{(1+m)(c+1)K_I^2}{4E} = 2g, \quad (4.9)$$

из которого сразу получаем с учетом выражения (4.8) так называемый критический коэффициент интенсивности напряжений

$$K_I^{cr} = \sqrt{\frac{2gE}{1-m^2}} \quad (4.10)$$

Трещина получит возможность продвигаться, как только величина коэффициента интенсивности напряжений достигнет критического значения. При меньших значениях коэффициента интенсивности напряжений трещина может сохраняться внутри тела сколь угодно долго.

В наиболее простом случае равномерно нагруженной бесконечной тонкой пластины, внутри которой по центру расположена трещина длины l , имеет место формула

$$K_I = s\sqrt{pl}. \quad (4.11)$$

Из (4.11) при $K_I = K_I^{cr}$ сразу следует знаменитая формула Гриффитса

$$s_{cr} = \frac{K_I^{cr}}{\sqrt{pl_{cr}}}. \quad (4.12)$$

С учетом соотношения (4.10) формула Гриффитса может быть преобразована к виду

$$s_{cr} = \sqrt{\frac{2gE}{p(1-m^2)l_{cr}}}. \quad (4.13)$$

На рис. 13 графически представлена зависимость (4.13).

Любая трещина макроскопического масштаба начинает свой рост с микроскопической неоднородности. Согласно формуле Гриффитса при не очень больших напряжениях эти докритические микротрещины вообще не должны расти. В реальности вследствие флуктуаций напряжения микротрещины хоть и медленно, но растут и, в конце концов, достигают критической длины. Но после достижения критической для данного напряжения длины трещина по Гриффитсу неудержимо растет.

В реальной жизни это наблюдают только в случае хрупких материалов, таких как стекло, керамика. Дальнейшее развитие теории Гриффитса связано с работой Дж.

Ирвина²⁰, в которой автор обосновал необходимость учитывать помимо энергии образования новой поверхности дополнительную диссипацию упругой энергии в пластической деформации. Теперь теория Гриффитса распространяется на практически все материалы, а модифицированная формула Гриффитса приняла вид

$$S_{cr} = K_I^{cr} / \sqrt{M l_{cr}} \quad (4.13a)$$

Здесь M – безразмерный фактор формы, K_I^{cr} – коэффициент интенсивности напряжений, $H/M^{3/2}$.

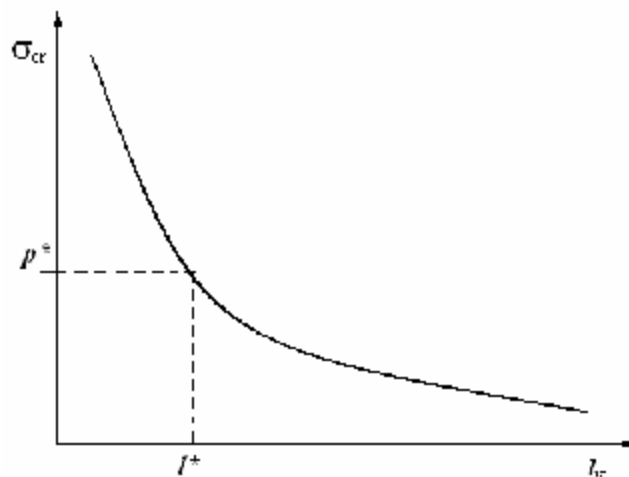


Рис. 13. Графическая интерпретация формулы Гриффитса. Если внутреннее напряжение равно p^* , то в данном материале все трещины, у которых критическое напряжений меньше p^* или длина которых больше l^* становятся неустойчивыми.

4.2. Кинетическая теория разрушения С.Н.Журкова.

В соответствии с теорией, разработанной советским механиком академиком С.Н.Журковым, разрушение рассматривается как результат процесса, развивающегося в материале во времени. В напряженном теле под действием механических воздействий и тепловых флуктуаций постепенно развиваются и накапливаются субмикроскопические разрушения, которые можно рассматривать как процесс развития микротрещин на молекулярном уровне. Вследствие тепловых возмущений кинетическая энергия отдельных частиц W с течением времени изменяется, достигая в некоторые отрезки времени значений, достаточных, чтобы разорвать химическую связь между атомами. Чем выше локальное напряжение, тем меньшее время требуется на разрушение. Продолжительность t процесса, происходящего в теле от момента приложения нагрузки

²⁰ Irwin G. Analysis of Stresses and Strains near the End of a Crack Traversing in Plate // J. Appl. Mech. 1957. № 3. P. 361 - 364.

до наступления разрушения, т.е. долговечность, определяется величиной активационного барьера $U(s)$ и температурой T . На рисунке 14 из статьи В.Р.Регеля и А.И.Слущера²¹ приведены графические зависимости логарифма долговечности от обратной температуры при разных величинах нагрузки для трех типов материалов. Очевидно, что эти зависимости можно представить соотношением

$$t = t_0 \exp[(U(s) / kT)], \quad (4.14)$$

где k - постоянная Больцмана.

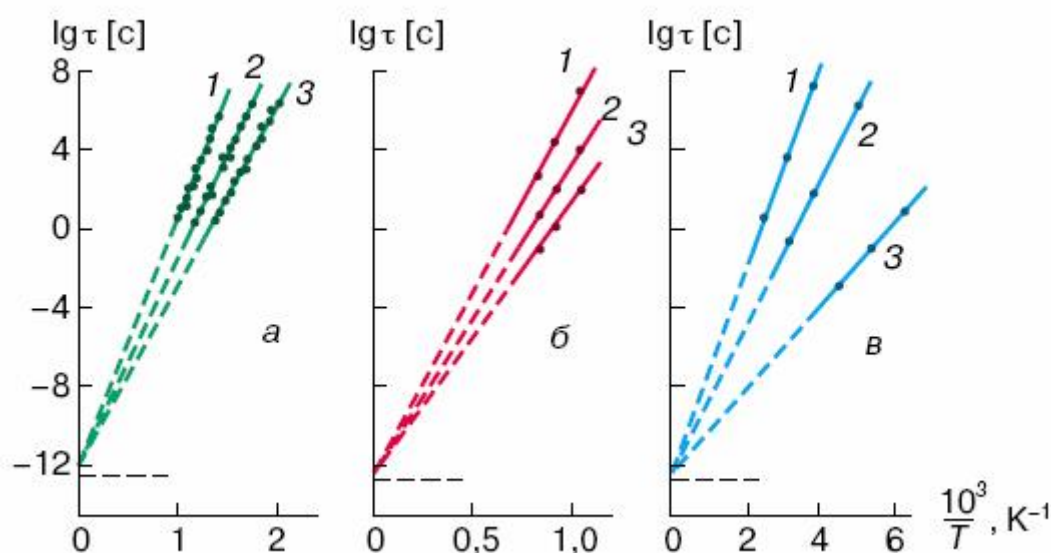


Рис. 14. Зависимость долговечности t , с от обратной температуры (рисунок из статьи В.Р.Регеля и А.И.Слущера²¹). а – никель, s , МПа = 180 (1), 250 (2), 320 (3), б – германий, s , МПа = 50 (1), 100 (2), 150 (3); в – капрон, s , МПа = 60 (1), 90 (2), 120 (3).

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, т.е. предэкспоненциальный множитель t_0 , для всех материалов составляет одну и ту же величину, равную $\approx 10^{-12}$ с, что достаточно близко к периоду колебаний атомов в твердом теле. Строя зависимость тангенса угла наклона от величины приложенной нагрузки, получаем линейные соотношения вида

$$U = U_0 - as \quad (4.15)$$

Таким образом, долговечность t связана с величиной разрушающего напряжения s и температурой T соотношением, называемом в литературе формулой С.Н.Журкова:

$$t = t_0 \exp[(U_0 - as) / kT], \quad (4.16)$$

²¹ В.Р.Регель и А.И.Слущер. Структурно-динамическая гетерогенность – основа физики разрушения твердых тел. Соросовский образовательный журнал, 2004, т. 8, №1, с.с. 86-92.

где U_0 - энергетический барьер, величина которого зависит от природы материала; t_0 - постоянная порядка периода тепловых колебаний атомов; a - коэффициент, определяющий снижения исходного барьера U_0 под действием разрушающего напряжения s . Интересно отметить, что для разных материалов величины энергетического барьера U_0 в пределах 10% совпадают с энергией диссоциации E_d межатомных связей.

Отметим еще один фактор, подчеркивающий фундаментальный характер формулы С.Н.Журкова (4.16). В теории конденсированного состояния известно термодинамическое соотношение, предложенное советским физиком-теоретиком Я.И.Френкелем²²:

$$t_f = t_0 \exp[(E_f / kT)]. \quad (4.17)$$

Это соотношение позволяет оценить среднее время ожидания t_f флуктуации энергии E_f на атоме твердого тела. Выше уже упоминалось, что величина U_0 порядка энергии диссоциации E_d межатомных связей. Таким образом, формальное подобие формул С.Н.Журкова (4.16) и Я.И.Френкеля (4.17) на самом деле имеет глубокий физический смысл. Действительно, элементарный акт разрушения начинается, когда флуктуация энергии E_f достигает величины E_d , или точнее $U_0 - as$, т.е. более низкой величины вследствие действия приложенного напряжения. Происходит разрыв межатомных связей, а накопление этих разрывов ведет к образованию субмикротрещин. Суммируя, можно сказать, что в соответствие с теорией академика С.Н.Журкова разрушение состоит из следующих стадий:

- а) возбуждение межатомных связей; б) разрыв этих связей; в) образование субмикроскопических трещин; г) возникновение ведущей трещины и нарушение целостности материала.

4.3. Изменения в графитовой матрице при терморасширении.

Модель структурных изменений в графитовой матрице при терморасширении интеркалированного графита, впервые предложенная в работе²³ и поддержанная М.Довеллом²⁴, основывается на предположении, что с ростом температуры положение интеркалята в межслоевом пространстве графитовой матрицы становится неустойчивым. Хотя при этом вопрос о термодинамическом состоянии интеркалята в межслоевом

²² Я.И.Френкель. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1975 г., 496 с.

²³ L.Olson, S.Seeman and H.Scott (Carbon, 1970, v.8, p.85)

²⁴ M.B.Dowell. Ext. Abst. Program, 12th Bien. Conf. Carbon, p.36, American Carbon Society, 1975

пространстве графитовой матрицы остается неясным. Интеркалят диффундирует из пространства между слоями графита в междоменные и внутримоменные дефекты, где формирует трехмерные кластеры. Эти кластеры испаряются, давление пара в материале повышается, растет внутреннее напряжение графитовой матрицы, что ведет к расширению образца. Одновременно, пар фильтруется по каналам, которые, по предположению авторов, возникли перед расширением, из внутренних областей образца на внешнюю границу и покидает образец. Таким образом, определив потерю массы и приписав ее пару, можно рассчитать увеличение объема, например, воспользовавшись уравнением состояния идеального газа.

Детальное объяснение механизма изменений в графитовой матрице при терморасширении предложили японские исследователи²⁵. По их гипотезе в упорядоченных областях интеркалированного графита (Довелловские домены) в процессе интеркалирования и последующего нагревания возникают плоские микротрещины (имеющие форму монеты в один пенс). Дальнейшее развитие этих трещин ведет к двум режимам разрушений внутри образца:

а) **режим хрупкого разрушения** (brittle fracture mode). Диаметр микротрещин начинает увеличиваться, когда напряжение растяжения в направлении оси **C** превысит критическое значение прочности материала. Режим хрупкого разрушения приводит к расщеплению графитовой матрицы, т.е. к формированию тонкой структуры микропор с дискретным спектром масштабов, но при этом расширение образца незначительно.

б) **режим вспучивания** (buckling fracture mode), когда стенки плоских трещин выгибаются и после того, как изгибающий момент на краях трещин превысит некоторое критическое значение, плоские трещины открываются в форме пузырей. Режим вспучивания приводит к образованию «пузырей» (макропор). Вспучивание вносит основной вклад в расширение образца.

Можно предположить, что на начальном этапе плоские микротрещины распространяются в соответствии с механизмом разрушения Гриффитса, а затем часть из них изгибается вследствие пластификации границы и формирует «пузыри». Другими словами, оба режима – хрупкое разрушение и вспучивание – во времени расположены последовательно: сначала хрупкое разрушение, а затем вспучивание, т.е. терморасширение. Существенно, что из исследований, изложенных в работе²⁶, следует, что звуковая эмиссия наблюдается только в первом цикле терморасширения. После

²⁵ Y.Higashida, K.Kamada. J. Nucl. Mater., 1978, v.73, p.30 (цитируется по работе D.D.L.Chung. J.Mater.Sci., 1987, v.22, p.p.4190-4198)

²⁶ S.Andersen and D.Chung. Carbon, 1984, v.22, No 3, p.p.253-263

коллапса и последующего терморасширения звуковая эмиссия отсутствует. Это значит, что в последующих циклах участвует сформировавшаяся структура пор, и нового изменения сложившейся структуры нет. Предположение о пластификации позволяет понять, почему при столь необратимом разрушении структуры исходной матрицы графита, последний не распадается на отдельные фрагменты.

5. Математическое моделирование стадии терморасширения зерна интеркалированного графита.

5.1. Начальная стадия терморасширения.

Пусть исходное зерно интеркалированного или окисленного графита ОГ имеет форму цилиндра, у которого высота h_0 существенно меньше диаметра $d = 2r_0$. Объем исходного зерна ОГ равен $V_0^g = \pi r_0^2 h_0$. Текущий объем зерна представим, как $V^{(g)} = \pi r_0^2 h$. Зерно состоит из двух фаз – доменно-кристаллической и зернограничной, разделенных межфазной границей (рис. 15). Первая доменно-кристаллическая фаза (ДКФ) представляет собой систему практически одинаково ориентированных вдоль кристаллографической оси c кристаллических доменов Довелла, равномерно распределенных внутри зернограничной фазы (ЗГФ). Пусть в исходной частице объемная доля ДКФ равна m_0 . Пористость частицы, т.е. объемную долю ЗГФ, обозначим через e . Очевидно, что вначале $e_0 = 1 - m_0$. Обе фазы зерна интеркалированного графита могут обмениваться между собой веществом и энергией.

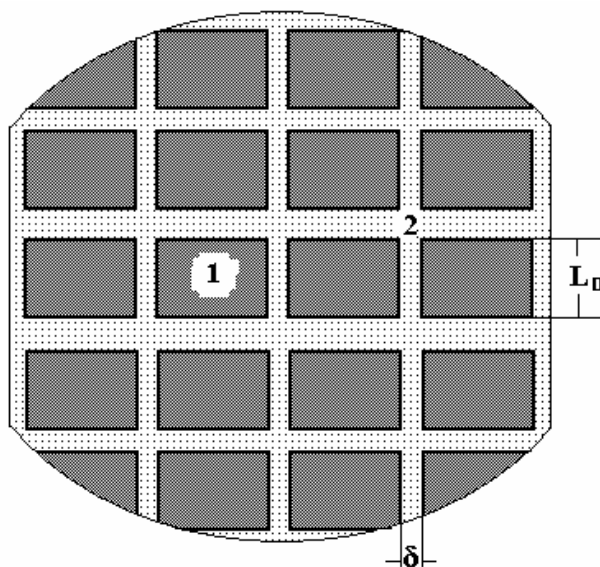


Рис. 15. Схема частицы интеркалированного графита. 1 – домены кристаллической фазы ДКФ, 2 – зернограничная фаза ЗГФ. Отмечены характерные размеры фаз L_D , d .

После окончания стадий интеркалирования и окисления интеркалят распределен равновесным образом между обеими фазами окисленного графита ОГ. Если известна концентрация интеркалята в одной фазе, например, концентрация c_1 , моль/м³, в фазе доменов, то равновесная концентрация его во второй фазе частицы c_2^{eq} , моль/м³, подчиняется уравнению адсорбции

$$c_2^{eq} = f(c_1, T) \quad (5.1)$$

Здесь c_2^{eq} - равновесная концентрация в зернограничной фазе, соответствующая концентрации c_1 в фазе доменов, моль/м³. Для данной начальной температуры T_0 уравнение (5.1) можно представить как

$$b = \frac{c_{20}}{c_{10}} \quad (5.1a)$$

где b - коэффициент равновесного распределения интеркалята между фазами при начальной температуре T_0

Основываясь на материале, изложенном в первых разделах данной работы, процесс терморасширения будем представлять следующим образом. На самом начальном этапе нагрева частицы ОГ в области относительно низких температур увеличивается подвижность молекул интеркалята или возникших в процессе отмывки продуктов реакции, находящихся между графеновыми плоскостями внутри кристаллических доменов. Термодинамически более устойчивым оказывается состояние, когда они собираются в микротрещинах и во внутрикристаллических дефектах, образуя трехмерные микрокластеры конденсированной фазы. По мере увеличения температуры в микротрещинах становится возможным фазовый переход в виде формирования газообразной фазы, что приводит к повышению давления, упругому раскрытию микротрещин внутри доменов и увеличению объема доменов. Необходимо подчеркнуть, что фазовый переход в микротрещинах должен наблюдаться при более высокой температуре, чем в объемной фазе вследствие значительного влияния поверхностной энергии в кластерах. На начальном этапе структура и геометрическая форма ДКФ сохраняются.

Одновременно интеркалят во все большем количестве диффундирует в ЗГФ, где он легко переходит в пар, рост давления которого способствует увеличению объема зернограничной фазы и, следовательно, увеличению объема зерна. Отметим, что увеличение объема зернограничной фазы на малых временах играет важную роль в терморасширении, способствуя увеличению диффузионной проницаемости ЗГФ, что ведет к увеличению потока пара интеркалята в окружающую среду и уменьшению

количества интеркалята в частице. Увеличение объема, наблюдаемое на этой фазе терморасширения, составляет величину порядка 30 раз против начального объема частицы. Напомним, что увеличение объема частиц в области умеренных температур и относительно медленного нагрева часто проявляется как обратимое терморасширение.

Чтобы определить изменение объема частицы на начальной стадии в процессе терморасширения, следует решить задачу о темпе изменения массы интеркалята в ДКФ и в ЗГФ и увеличении давления пара в ЗГФ. Математически задача сводится к сопряженной задаче о тепло- и массопереносе между фазами внутри частицы и между частицей и окружающей средой. Перейдем к математической формулировке поставленной задачи.

Выразим начальную концентрацию интеркалята или продуктов окисления в зернограничной фазе c_{20} через экспериментально измеряемые величины в процессе интеркалирования и последующего окисления исходного графита – привес u в долях от массы rV_g исходного графита и изменение объема $h = \frac{V_0^g}{V_g}$, где V_g - объем частицы

исходного графита, r - его плотность. Масса продуктов окисления равна urV_g , а

объемная плотность продуктов окисления равна $\frac{urV_g}{V_0^g} = ur/h$. Соответственно,

мольная плотность продуктов окисления после интеркалирования и окисления равна ur/hM_o , где M_o - средняя молекулярная масса продуктов окисления. С другой стороны, при равновесном распределении продуктов окисления в таблетке ОГ в начальный момент времени мольную плотность продуктов окисления можно представить как

$$\frac{ur}{hM_o} = (1 - m_0)c_{20} + m_0c_{10}. \quad (5.2)$$

Отсюда с использованием коэффициента b равновесного распределения интеркалята между фазами при начальной температуре T_0 находим начальную концентрацию интеркалята в зернограничной фазе таблетки

$$c_{20} = \frac{ur}{hM_o} \cdot \frac{b}{[b + m_0(1 - b)]}. \quad (5.3)$$

5.2. Основные предположения для математического моделирования начальной стадии терморасширения.

Из экспериментов следует, что при терморасширении происходит значительное удлинение частицы ОГ вдоль кристаллографической оси, нормальной к графеновой плоскости, в то время как диаметр частицы остается практически неизменным. Это косвенно указывает на то, что Довелловские домены ориентированы в объеме частицы ОГ примерно одинаково и их оси направлены вдоль оси цилиндрической частицы ОГ. Поскольку масса доменной фазы, как правило, превышает массу интеркалята или продуктов окисления и практически совпадает с массой всей частицы ОГ, примем, что все зерно ОГ подобно ДКФ, т.е. является анизотропным. Если предположить, что в зернограничной фазе интеркалят в процессе нагрева существует только в виде пара или газа, перемещаясь внутри ЗГФ по диффузионному механизму, то эффективный диффузионный оператор, ответственный за перемещение интеркалята внутри зерна ОГ, следует представлять тензором, координаты которого в общем случае зависят от температуры (активационная диффузия). Далее предположим, что хотя во времени температура на границе частицы ОГ с окружающей средой изменяется, внутри частицы в силу значительной теплопроводности графитовых структур градиенты температурного поля пренебрежимо малы. Примем также, что в окружающей среде концентрация интеркалята пренебрежимо мала.

Можно выделить несколько групп параметров, существенных для исследования процесса терморасширения: геометрические параметры, термодинамические параметры, кинетические параметры, параметры, описывающие свойства веществ, участвующих в процессе терморасширения, параметры, характеризующие режим терморасширения. Эти группы параметров собраны в нижеследующей Таблице.

Таблица.

Геометрические параметры			
Величина	символ	размерность	
Высота интеркалированной таблетки	h_0	м	$0.5 \cdot 10^{-4}$
Радиус интеркалированной таблетки	r_0	м	$0.25 \cdot 10^{-3}$
Радиус домена	r_c	м	$0.75 \cdot 10^{-7}$
Объем графитовой таблетки до интеркалирования	V_g	м ³	
Объем графитовой таблетки после интеркалирования и окисления	$V_0^{(g)} = p r_0^2 h_0$	м ³	

Коэффициент объемного расширения таблетки графита в результате интеркалирования	$h = V_0^g / V_g$	безразмерн	
Объемная доля ЗГФ в начале	$e_0 = 1 - m_0$	безразмерн	$5 \cdot 10^{-3}$
Объемная доля ДКФ в начале	m_0	безразмерн	≈ 1
Термодинамические параметры			
Универсальная газовая постоянная	R	Дж/(кмоль·К)	$8.314 \cdot 10^3$
Энтальпия фазового перехода	H	Дж/кмоль	$5.02 \cdot 10^7$
Коэффициент равновесного распределения интеркалята между фазами при начальной температуре T_0	$b = \frac{c_{20}}{c_{10}}$	безразмерн	10^{-2}
Кинетические параметры			
Энергия активации	E_A	Дж/кмоль	$5.02 \cdot 10^7$
Коэффициент диффузии в зернограничной фазе вдоль графеновых слоев	$D_{r,0}$	м ² /с	10^{-11}
Коэффициент диффузии в зернограничной фазе поперек графеновых слоев	$D_{z,0}$	м ² /с	10^{-12}
Коэффициент диффузии в домене вдоль графеновых слоев	$D_{c,0}$	м ² /с	10^{-18}
Отношение коэффициента межфазного обмена к характерному времени диффузии в домене при T_0	$k / (\frac{D_{c,0}}{r_c^2})$	безразмерн	0.1
Характеристики физического состояния диффузанта в зернограничной фазе	$n_i, i=1,2$	безразмерн	
Свойства веществ			
Модуль Юнга таблетки	E	Па	10^7
Плотность графита	ρ	кг/м ³	$2.2 \cdot 10^3$
Средняя молекулярная масса продуктов окисления	M_0	кг/кмоль	30
Режимные параметры			
Начальная температура	T_0	К	293
Скорость нагрева	a	К/с	0.33
Привес таблетки в результате окисления, в долях относительно массы исходного графита	u	безразмерн	0.25

5.3. Математическая модель с пространственно распределенными параметрами.

В соответствии с представлениями, изложенными в п. 5.1, исходную частицу ОГ будем представлять цилиндром высотой h_0 и радиусом r_0 , внутри которого доменная фаза равномерно распределена в зернограничной фазе. Начало цилиндрической системы координат поместим в центре таблетки (рис. 16). Напомним, что текущую объемную долю ЗГФ в частице ОГ, т.е. пористость, мы обозначили как e . Текущую высоту частицы обозначим как h , текущую объемную плотность поверхности раздела фаз обозначим как s , m^2/m^3 . Поскольку мы пренебрегаем изменением структуры ДКФ, объемная плотность поверхности которой в исходной частице равна s_0 , то нетрудно получить следующие полезные соотношения

$$\frac{s}{s_0} = \frac{h_0}{h}, \quad e = 1 - m_0 \frac{s}{s_0}, \quad s = \frac{s_0}{m_0}(1 - e).$$

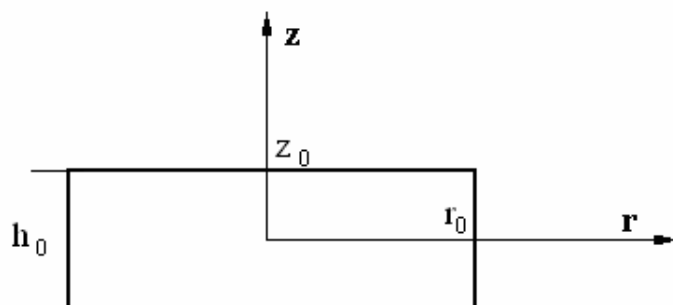


Рис. 16. Система координат в цилиндрической таблетке ОГ.

В силу цилиндрической симметрии задачу можно рассматривать только для четверти таблетки ОГ, когда геометрические переменные изменяются в интервалах $0 < r < r_0$, $0 < z < \frac{h}{2}$. Диффузионное сопротивление в изотропной ЗГФ будем представлять двумерным тензором с координатами D_r , характеризующим диффузионные свойства поперек таблетки, и D_z , характеризующим диффузионные свойства по высоте таблетки. В этом случае математическая модель терморасширения представляется системой дифференциальных уравнений в частных производных с двумя пространственными координатами.

Относительно диффузионных характеристик ЗГФ сделаем два замечания. Во-первых, диффузионные свойства среды зависят в основном от температуры, которая в

нашем случае однородна по объему частицы и изменяется только со временем. Вот почему координаты тензора диффузии можно вынести за знак оператора диффузии. Это же замечание можно отнести к пористости e . Во-вторых, с изменением радиуса пор транспортные потоки изменяются пропорционально радиусу пор в некоторой степени. Одновременно изменяется и пористость. Другими словами, в уравнение баланса пористость будет входить в некоторой степени n_i , величина которой находится в интервале $1 < n_i < 1.5$.

В цилиндрической системе координат с началом в центре частицы ОГ (рис. 16) уравнение баланса массы интеркалята в ЗГФ принимает вид

$$\frac{\partial(e c_2)}{\partial t} = \frac{e^{n_1} D_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_2}{\partial r} \right) + e^{n_2} D_z \frac{\partial^2 c_2}{\partial z^2} + k(T) \cdot S \cdot (c_2^{eq} - c_2) \quad (5.4)$$

Соответственно, уравнение баланса массы интеркалята в фазе доменов имеет вид

$$\frac{\partial(1-e)c_1}{\partial t} = -k(T) \cdot S \cdot (c_2^{eq} - c_2) \quad (5.5)$$

Здесь $k(T)$ - эффективный коэффициент массообмена, м/с, c_2^{eq} - концентрация на межфазной поверхности, равновесная с концентрацией внутри фазы доменов в рассматриваемой точке зернограничной фазы и представляемая общим соотношением (5.1).

Последнее слагаемое в уравнении (5.4) описывает локальный массообмен между обеими фазами частицы в окрестности рассматриваемой точки таблетки в рамках теории линейной движущей силы. Объемная плотность межфазной поверхности обозначена как S , м²/м³. В начале этого раздела была приведена формула для вычисления S

$$S = \frac{S_0}{m_0} \cdot (1 - e). \quad (5.6)$$

Далее будем предполагать, что равновесная по отношению к фазе домена концентрация интеркалята в зернограничной фазе непосредственно в окрестности межфазной границы c_2^{eq} подчиняется известному термодинамическому соотношению Клапейрона-Клаузиуса, которое в нашем случае можно представить как

$$c_2^{eq} = b \cdot \exp\left[\frac{H}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right] \cdot c_1 \quad (5.7)$$

где H - теплота адсорбции интеркалята, Дж/(моль К), b - равновесное распределение интеркалята при начальной температуре частицы T_0 (5.1а).

Уравнения (5.4) и (5.5) следует дополнить начальными и граничными условиями:

1) в начальный момент заданы температура и равновесные концентрации интеркалята в фазах

$$t = 0 \Rightarrow c_I = c_{I0}, c_2 = c_{20} ; \quad (5.8)$$

2) в центре зерна в силу симметрии производные по пространственным координатам обращаются в ноль

$$z = 0, r = 0 \Rightarrow \frac{\partial c_I}{\partial r} = \frac{\partial c_2}{\partial r} = 0 ; \quad (5.9)$$

3) в окружающей частицу среде концентрация интеркалята исчезающе мала, и полагая, что массообмен с внешней средой осуществляется в безактивационном режиме и только по зернограничной фазе, в качестве граничного условия на внешней поверхности таблетки примем

$$c_2 = 0 \quad (5.10)$$

Предположим, что в процессе нагрева относительное изменение объема частицы линейным образом зависит от отклонения среднего давления пара в зернограничной фазе \bar{p} от начального давления в частице ОГ (закон Гука) и что локальное давление продуктов окисления в зернограничной фазе подчиняется уравнению состояния идеального газа. Тогда из баланса объемов в момент времени t ($eV^{(g)}(t) + m_0V_0^g = V^{(g)}(t)$) имеем

$$\frac{V^{(g)}(t) - V_0^g}{V_0^g} = \frac{m_0}{1 - e} - 1 = \frac{1}{E} \cdot (\bar{p}(t) - p_0). \quad (5.11)$$

$$p = RTc_2 \quad (5.12)$$

Здесь $p_0 = RT \cdot c_{20}$ - давление в зернограничной фазе в начальный момент времени. Тем самым мы вводим представление об упругих свойствах зерна ОГ (коэффициент E можно рассматривать как модуль Юнга), рассматривая выражение (5.11) как уравнение состояния ОГ.

Среднее давление пара в зернограничной фазе в произвольный момент времени можно вычислить из соотношения

$$\bar{p}(t) = \frac{4RT}{r_0^2 h_0} \cdot \int_0^{z_0} dz \int_0^{r_0} r c_2(t, r) dr \quad (5.13)$$

С учетом выражения (5.11) формулу (5.6) для удельной межфазной поверхности преобразуем к виду

$$s = s_0 \cdot \frac{1}{1 + F}, \quad (5.14)$$

где $F = \frac{\bar{p} - p_0}{m_0 E}$. Будем также считать, что нагрев частицы ОГ осуществляется с

постоянным темпом в соответствии с формулой

$$T = T_0 + a \cdot t. \quad (5.15)$$

Транспортные и массообменные параметры, присутствующие в задаче, зависят от температуры T :

$$\frac{D_r(T)}{\sqrt{T}} = \frac{D_r(T_0)}{\sqrt{T_0}} \quad (5.16)$$

$$\frac{D_z(T)}{\sqrt{T}} = \frac{D_z(T_0)}{\sqrt{T_0}} \quad (5.17)$$

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.18)$$

где E_a - энергия активации массообмена на межфазной границе, A - некоторая постоянная величина. Соотношение (5.18) несложно преобразовать к виду

$$k(T) = k(T_0) \exp\left[\frac{E_a}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right] \quad (5.19)$$

В свою очередь, эффективный коэффициент массообмена $k(T_0)$ при температуре T_0 с точностью до некоторого постоянного множителя q можно оценить как²⁷

$$k(T_0) \approx q \cdot \frac{D_c(T_0)}{r_c^2}. \quad (5.20)$$

где множитель q является аналогом фактора извилистости. В нашем случае, когда интеркалят диффундирует между графеновыми плоскостями и все кристаллиты ориентированы одинаковым образом, фактор извилистости можно положить равным 1.

5.4. Анализ размерностей.

Наиболее существенные особенности рассматриваемого процесса можно выявить, переходя к безразмерным переменным. Действительно, каждое явление имеет свои характерные для данного явления временные и пространственные масштабы. Выявляя эти масштабы, мы тем самым получаем возможность, анализируя безразмерные уравнения, рассматривать целый класс аналогичных процессов. Первая задача исследователя как раз и состоит в выявлении этих масштабов. Перейдем к безразмерным переменным, для чего выберем характерные для данной задачи масштабы концентраций, длины и времени:

²⁷ Sakoda A., Suzuki M. Fundamental study on solar powered adsorption cooling system. J. of Chem. Eng. Japan, 1984, v.17, No 1, p.p.52-57.

$$[c_i] = c_{20}, i = 1, 2$$

$$[z] = [r] = r_0$$

$$[t] = \frac{T_0}{a}$$

С учетом введенных масштабов часто встречающееся выражение $1 - \frac{T_0}{T(t)}$ можно представить в виде $\frac{t}{1+t}$, выражение $\frac{T(t)}{T_0}$ – в виде $(1+t)$, а изменение температуры во времени $T(t)$ – в виде $T_0(1+t)$, только надо помнить, что теперь символом t обозначено безразмерное время. Эти замечания относятся к стадии нагрева. На стадии охлаждения нагретой частицы необходимы некоторые преобразования. Обозначим через t_0 размерный момент времени, при котором процесс нагрева заканчивается. Температура частицы в интервале времени $t_0 \leq t$, когда идет процесс охлаждения частицы с тем же темпом, что и нагрев, может быть представлена в виде $T = T_0 + a(t_0 - t) = T_0 + 2at_0 - at$. Соответственно, безразмерная температура на стадии охлаждения выражается как $T = 1 + 2t_0 - t$. Поэтому на временах $t \geq t_0$ выражение $1 - \frac{T_0}{T(t)}$ следует заменить на $\frac{2t_0 - t}{1 + 2t_0 - t}$, а выражение $\frac{T(t)}{T_0}$ заменить на $(1 + 2t_0 - t)$.

В дальнейшем чтобы не усложнять представление уравнений мы сохраним символику обозначений для всех остальных безразмерных величин. С учетом введенных масштабов система уравнений, представляющих процесс терморасширения, может быть представлена в так называемом безразмерном виде, что упрощает дальнейший анализ процесса, сводя его к анализу влияния безразмерных комплексов.

Используя введенные масштабы длины, времени и концентрации, нетрудно получить из уравнений (5.4) и (5.5) уравнения с безразмерными переменными и функциями (в форме для стадии нагрева):

$$\begin{aligned} \frac{\partial(ec_2)}{\partial t} &= Ae^{n_1} \sqrt{1+t} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_2}{\partial r} \right) + dAe^{n_2} \sqrt{1+t} \frac{\partial^2 c_2}{\partial z^2} \\ &+ \frac{qc}{j^2} \cdot A \cdot e^{\frac{gGt}{1+t}} \cdot [bc_1 \cdot e^{\frac{Gt}{1+t}} - c_2](1-e) \end{aligned} \quad (5.21)$$

$$\frac{\partial(1-e)c_1}{\partial t} = -\frac{qc}{j^2} \cdot A \cdot e^{gG \frac{t}{1+t}} \cdot [bc_1 \cdot e^{\frac{G}{1+t}} - c_2](1-e) \quad (5.22)$$

Эти же уравнения для последующего охлаждения частицы ОГ с тем же темпом можно представить, как:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(ec_2)}{\partial t} = & Ae^{n_1} \sqrt{(1+2t_0-t)} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_2}{\partial r} \right) + dAe^{n_2} \sqrt{(1+2t_0-t)} \frac{\partial^2 c_2}{\partial z^2} \\ & + \frac{qc}{j^2} \cdot A \cdot e^{gG \frac{2t_0-t}{1+2t_0-t}} \cdot [bc_1 \cdot e^{\frac{G}{1+2t_0-t}} - c_2](1-e) \end{aligned} \quad (5.23)$$

$$\frac{\partial(1-e)c_1}{\partial t} = -\frac{qc}{j^2} \cdot A \cdot e^{gG \frac{2t_0-t}{1+2t_0-t}} \cdot [bc_1 \cdot e^{\frac{G}{1+2t_0-t}} - c_2](1-e) \quad (5.24)$$

В задаче появились следующие безразмерные комплексы:

$$A = \frac{D_{r0}T_0}{a \cdot r_0^2}; \quad d = \frac{D_{z0}}{D_{r0}}; \quad c = \frac{D_{c0}}{D_{r0}}; \quad j = \frac{r_c}{r_0}; \quad g = \frac{E_a}{H}; \quad y = \frac{h_0}{r_0}; \quad G = \frac{H}{RT_0}; \quad b = \frac{c_{20}}{c_{10}}. \quad (5.25)$$

Граничные и начальные условия для безразмерных уравнений теперь имеют вид:

1) в начальный момент времени имеем

$$t=0 \Rightarrow c_2=1, c_1=b^{-1};$$

2) в центре зерна в силу симметрии производные по пространственным координатам обращаются в ноль

$$z=0, r=0 \Rightarrow \frac{\partial c_1}{\partial r} = \frac{\partial c_2}{\partial r} = 0;$$

3) на границе цилиндрической частицы с внешней средой имеем

$$r=1 \Rightarrow c_2=0.$$

Целью решения системы уравнений (5.21) – (5.24) является вычисление остаточной массы интеркалята в процессе нагрева или охлаждения отдельной частицы ОГ в соответствии с формулой

$$m(t) = (1-e)c_1 + ec_2 \quad (5.26)$$

и вычисление давления в газовой фазе частицы $p(t)$ в соответствии с формулой (5.13).

Затем следует сравнить вычисленные для разных моментов времени значения давления в частице с критическим напряжением, которое можно оценить, например, в рамках теории Гриффитса, и сделать вывод о моменте наступления разрушения структуры графита.

В заключение этого раздела приведем некоторые соображения по поводу энергии активации E_a массообменного процесса между фазами частицы ОГ. Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 6, следует, что полный цикл, состоящий из последовательности стадий нагрева и охлаждения, в области обратимого терморасширения имеет гистерезис на графике «напряжение-температура». Суть этого явления состоит в том, что при одинаковых температурах внутреннее напряжение частицы на стадии охлаждения значительно превосходит внутреннее напряжение на стадии нагрева. Объяснить это явление можно, приняв, что энергия активации массообменного процесса E_a зависит от концентрации интеркалята. Действительно, переход молекул из фазы доменов в зернограничную фазу при нагреве частицы протекает легче, чем обратный переход при охлаждении, поскольку молекуле интеркалята при переходе из зернограничной фазы в фазу доменов необходима дополнительная энергия для раздвижения графеновых плоскостей. В соответствии с этим замечанием задачу на стадии нагрева частицы графита следует решать с использованием постоянного значения энергии активации массообменного процесса $E_a = E_a^+$. Последующую задачу охлаждения нагретой частицы мы решаем, рассчитывая энергию активации $E_a = E_a^-$ в соответствии с формулой

$$E_a^- = E_a^+ \cdot \left(2 - \frac{c_1}{c_{10}}\right). \quad (5.27)$$

6. Приближенная модель начальной стадии терморасширения.

Сопротивление массообмену между фазами внутри частицы и между частицей ОГ и внешней средой будем рассматривать в рамках теории линейной движущей силы, введя зависящие от температуры эффективные коэффициенты массообмена $k_1(T)$ и $k_2(T)$. В отличие от предыдущего раздела математическую модель изменений в зерне ОГ на малых временах до начала фазы упругого раскрытия трещин представим системой обыкновенных дифференциальных уравнений. Эту модель назовем моделью с сосредоточенными параметрами. Более того, некоторые дополнительные предположения позволяют значительно упростить вычислительную компоненту рассматриваемой задачи.

Рассмотрим отдельный домен Довелла (обозначен 1 на рис. 15). Вначале интеркалят находится в промежутках между графеновыми слоями в виде двумерной конденсированной фазы, «входы» в микротрещины и микродефекты энергетически закрыты (рис. 17). При нагреве двумерная фаза интеркалята теряет устойчивость и

скапливается в объеме микротрещин и микродефектов в виде трехмерных жидких кластеров. Процесс перехода в устойчивое состояние, как правило, протекает очень быстро. Заметим, что на этой стадии внутри микродефектов должны протекать химические превращения, обусловленные необходимостью сохранения электронейтральности домена, т.е. восстановления макрокатионов графитовой матрицы.

С дальнейшим ростом температуры в микродефектах и микротрещинах формируется газообразная фаза, и давление газа внутри частицы растет. Одновременно интеркалят «фильтруется» из дефектов и микротрещин в ЗГФ, окружающую домен Довелла (рис. 15), по системе промежутков между графеновыми слоями. ЗГФ пронизывает всю частицу графита и выходит на ее внешнюю поверхность, поэтому из ЗГФ газообразный интеркалят попадает в окружающую частицу графита атмосферу. Наибольшее давление должно возникнуть на таких временах, когда, во-первых, весь конденсированная фаза интеркалята полностью перейдет в газовую фазу, и, во-вторых, диффузией интеркалята в окружающую домен часть ЗГФ можно пренебречь. Очевидно, это время должно быть значительно меньше времени диффузии газообразного интеркалята на масштабе домена. Более того, на таком временном масштабе можно пренебречь увеличением объема частицы ИГ.

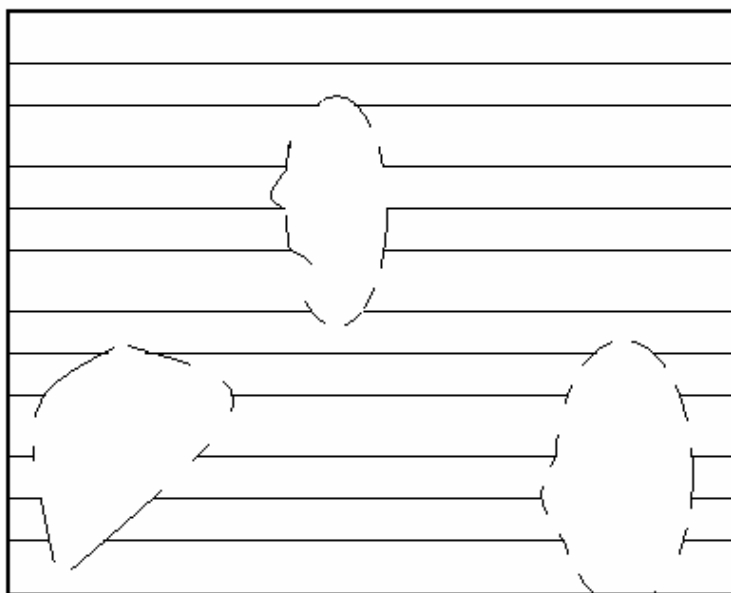


Рис. 17. Схема кристаллита Довелла с внутрикристаллическими дефектами и микротрещинами. Параллельные линии – графеновые слои. Пунктирные кривые – границы микродефектов и микротрещин.

Введем следующие обозначения, представленные в нижеследующей таблице. Одновременно в таблице приведены размерности рассматриваемых величин

Таблица используемых величин.

Параметр	Обозначение	Размерность
Масштаб Довела	L_D	м
Объем кристаллита (домена) Довелла (КД)	v_0	м ³
Объем ЗГФ	v_1	м ³
Объем частицы ИГ	v_p	м ³
Объем конденсированной фазы в КД	v_l	м ³
Объем газовой фазы в КД	v_g	м ³
Мольная плотность конденсированного интеркалята в КД	m_l	моль/м ³
Мольная плотность газообразного интеркалята в КД	m_g	моль/м ³
Полная мольная плотность интеркалята в КД	m	моль/м ³
Мольная плотность газообразного интеркалята в ЗГФ	m_1	моль/м ³
Давление газа в КД	p_1	Па
Давление газа в ЗГФ	p_2	Па
Давление в газе вокруг частицы	p_{at}	Па
Теплота фазового перехода	H	Дж/моль
Универсальная газовая постоянная	R	Дж/моль·К
Начальная температура	T_0	К
Скорость разогрева частицы	a	К/с
Коэффициент массообмена между отдельным кристаллитом Довелла и ЗГФ (поток массы из одного КД)	k_1	моль/с·Па
Коэффициент массообмена между ЗГФ и окружающей средой (поток массы из одной частицы графита)	k_2	моль/с·Па

Если перенос массы контролируется законом линейной движущей силы, то уравнение материального баланса для интеркалята в расчете на отдельный домен Довелла можно представить в виде:

$$v_0 \frac{dm}{dt} = -k_1 (p_1 - p_2) \quad (6.1)$$

Соответственно, уравнение материального баланса интеркалята в ЗГФ одной частицы ИГ с учетом массообмена со всеми доменами и окружающей средой можно представить в виде:

$$v_1 \frac{dm_1}{dt} = \frac{v_p}{v_0} \cdot k_1 (p_1 - p_2) - k_2 (p_2 - p_{at}), \quad (6.2)$$

где $\frac{v_p}{v_0}$ - количество доменов в одной частице графита.

На рассматриваемом отрезке времени, когда расширение частицы ИГ еще не началось, объемом ЗГФ в сравнении с объемом частицы можно пренебречь, $\frac{v_1}{v_p} \ll 1$, из

(6.2) следует $\frac{v_p}{v_0} \cdot k_1 (p_1 - p_2) = k_2 (p_2 - p_{at})$. Из этого выражения после простого преобразования получаем

$$p_1 - p_2 = \frac{k_2}{k_2 + \frac{v_p}{v_0} k_1} (p_1 - p_{at}) \quad (6.3)$$

Подставляя (6.3) в (6.1), получаем уравнение в виде

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{k_2 k_1}{v_0 k_2 + v_p k_1} (p_1 - p_{at}) \text{ или, введя обозначение}$$

$$k_{ef} = \frac{k_2 k_1}{v_0 k_2 + v_p k_1}, \quad (6.3a)$$

окончательно получаем уравнение, представляющее изменение полной мольной плотности интеркалята в фазе КД

$$\frac{dm}{dt} = -k_{ef} \cdot (p_1 - p_{at}) \quad (6.4)$$

Как и в разделе 5, примем, что равновесие между конденсированным и газообразным состояниями интеркалята подчиняется уравнению Клапейрона-Клаузиуса:

$$p_1 = a \cdot \exp\left(-\frac{H}{RT}\right), \quad p_{10} = a \cdot \exp\left(-\frac{H}{RT_0}\right), \text{ т.е.}$$

$$p_1 = p_{10} \cdot \exp\left(\frac{H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (6.5)$$

Очевидно, формулы (6.5) применимы, пока в домене существуют обе фазы, т.е. $m_i \neq 0$.

Из сформулированных предположений о процессах на малых временах следует, что интерес представляет тот отрезок времени от начала нагрева, в течение которого

количество конденсированного интеркалята внутри домена станет равным нулю. Из общего баланса массы интеркалята внутри домена следует

$$v_0 m = v_l m_l + v_g m_g \quad (6.6)$$

Очевидно, имеет место тождество $v_0 = v_l + v_g$.

Мы предположили, что на малых временах $v_0 = \text{const}$, и, кроме того, имеет место очевидное неравенство $\frac{v_l}{v_g} \ll 1$, отражающее значительную разницу в объемах

конденсированной и газовой фаз. Если ввести среднюю молярную плотность жидкой фазы

$$h = m_l \frac{v_l}{v_0}, \quad (6.7a)$$

то с учетом указанных предположений и обозначений получим из (6.4), (6.6) и (6.7a)

$$\frac{d}{dt}(h + m_g) = k_{ef}(p_1 - p_{at}) \quad (6.7)$$

Уравнение (6.7) нетрудно проинтегрировать в интервале от начала нагрева до некоторого произвольного момента времени t

$$(h - h_0) + (m_g - m_{g0}) = - \int_0^t k_{ef}(p_1 - p_{at}) dt \quad (6.8)$$

Из постановки задачи следует, что нас интересует момент времени, когда в результате быстрого разогрева частицы конденсированная фаза интеркалята полностью перейдет в газообразную фазу, т.е. будет выполнено равенство $h = 0$. Дополнительно предположим, что разогрев подчиняется линейному закону

$$T = T_0 + at. \quad (6.9)$$

При $h = 0$ из (6.8) следует

$$h_0 = m_g - m_{g0} + \int_0^t k_{ef}(p_1 - p_{at}) dt \quad (6.10)$$

Далее всюду будем предполагать, что газовая фаза интеркалята подчиняется законам идеального газа

$$m_g = \frac{P_1}{RT}, \quad m_{g0} = \frac{P_{10}}{RT_0} \quad (6.11)$$

Преобразуем уравнение (6.10) к виду, удобному для проведения расчетов. Прежде всего, рассмотрим интеграл $\int_0^t p_1 dt$, используя соотношения (6.5) и (6.9):

$$\int_0^t p_1 dt = p_{10} \cdot \exp\left(\frac{H}{RT_0}\right) \cdot \int_0^t \exp\left(-\frac{H}{RT}\right) dt = p_{10} \cdot \exp\left(\frac{H}{RT_0}\right) \cdot \int_0^t \exp\left(-\frac{H}{R(T_0 + at)}\right) dt \quad (6.12)$$

Введем безразмерную переменную

$$x = -\frac{H}{R(T_0 + at)} \quad (6.13)$$

Из (6.13) следует, что $t = -\frac{H}{Ra} \cdot \frac{1}{x} - \frac{T_0}{a}$ и $dt = \frac{H}{Ra} \cdot \frac{1}{x^2} dx$.

Входящий в последнюю форму уравнения (6.12) интеграл в интервале от $t = 0$ до t следует преобразовать к интегралу в интервале от $x(t = 0)$ до $x(t)$, воспользовавшись формулой (6.13) и следующими из этой формулы соотношениями. После интегрирования по частям и нескольких достаточно громоздких преобразований получаем

$$\int_0^t \exp\left(-\frac{H}{R(T_0 + at)}\right) dt = \frac{T_0 + at}{a} \cdot \exp\left(-\frac{H}{R(T_0 + at)}\right) - \frac{T_0}{a} \cdot \exp\left(-\frac{H}{RT_0}\right) + \frac{H}{Ra} \left[Ei\left(-\frac{H}{R(T_0 + at)}\right) - Ei\left(-\frac{H}{RT_0}\right) \right] \quad (6.14)$$

Здесь используется так называемая *интегральная показательная функция*

$Ei(x) = \int_{-\infty}^x \frac{\exp(y)}{y} dy$, о которой можно прочитать на стр. 61 в книге²⁸. Кроме того, в

этой книге приведены некоторые удобные для расчета аппроксимации. В частности,

$Ei(-x) = \frac{e^{-x}}{-x} (0.9999965 - 0.9989710 \cdot \frac{1}{x} + 1.948764 \cdot \frac{1}{x^2} + \dots)$. В нашем случае

можно ограничиться в вычислениях первыми двумя слагаемыми и принять, что оба коэффициента в этих слагаемых равны единице. После некоторых преобразований получаем

$$\int_0^t \exp\left(-\frac{H}{R(T_0 + at)}\right) dt = \frac{R(T_0 + at)^2}{aH} \cdot \exp\left(-\frac{H}{R(T_0 + at)}\right) - \frac{RT_0^2}{aH} \cdot \exp\left(-\frac{H}{RT_0}\right) \quad (6.15)$$

Подставим выражение (6.15) в формулу (6.12) и, воспользовавшись соотношениями (6.5) и (6.9), получаем

$$\int_0^t p_1 dt = p_1 \cdot \frac{R(T_0 + at)^2}{aH} - p_{10} \cdot \frac{RT_0^2}{aH} \quad (6.16)$$

После подстановки выражений (6.11), (6.16) в (6.10), последнее преобразуется к виду

²⁸ Е.Янке, Ф.Эмде, Ф.Леш. Специальные функции: формулы, графики, таблицы, изд-во Наука, 1977 г.

$$h_0 = \frac{p_1}{RT} - \frac{p_0}{RT} + k_{ef} \cdot [p_1 \cdot \frac{R(T_0 + at)^2}{aH} - p_{10} \cdot \frac{RT_0^2}{aH} - p_{at} \cdot t] \quad (6.17)$$

Поскольку начальное содержание интеркалята считается известным по условию задачи, из выражения (6.17) можно вычислить момент времени, когда весь конденсированный интеркалят переходит в газовую фазу.

Для дальнейшего удобно выразить входящие в (6.17) переменные величины (температуру T и время t) через давление в газовой фазе КД p_1 . Из (6.5) и (6.9) следует, что

$$T = \frac{T_0}{1 - \frac{RT_0}{H} \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_{10}}\right)} \quad (6.18)$$

$$t = \frac{T_0}{a} \cdot \frac{\frac{RT_0}{H} \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_{10}}\right)}{1 - \frac{RT_0}{H} \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_{10}}\right)} \quad (6.19)$$

Теперь воспользуемся полученными соотношениями (6.18) и (6.19) и преобразуем уравнение (6.17) к следующему виду:

$$h_0 = \frac{p_1}{RT_0} \cdot \left[1 - \frac{RT_0}{H} \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_{10}}\right) \right] - \frac{p_{10}}{RT_0} + k_{ef} \frac{RT_0}{H} \cdot \frac{1}{a} \cdot \left[\frac{p_1 T_0}{\left(1 - \frac{RT_0}{H} \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_{10}}\right)\right)^2} - p_{10} T_0 - \frac{p_{at} T_0 \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_{10}}\right)}{1 - \frac{RT_0}{H} \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_{10}}\right)} \right] \quad (6.20)$$

Наконец, имеет смысл представить уравнение (6.20) в безразмерной форме

$$y = p(1 - e \ln p) - (1 + Ae) + \frac{Aep}{1 - e \ln p} \cdot \left(1 - \frac{p_{at}}{p} \ln p \right) \quad (6.21)$$

Здесь введены безразмерные величины:

$$y = \frac{h_0 RT_0}{p_{01}} \quad (6.22)$$

$$e = \frac{RT_0}{H}, \quad p = \frac{p_1}{p_{01}}, \quad p_{at} = \frac{p_{at}}{p_{01}}, \quad A = \frac{k_{ef} RT_0^2}{a} \quad (6.23)$$

Еще раз напомним, что нас интересует момент времени, когда в результате быстрого разогрева частицы конденсированная фаза интеркалята полностью перейдет в газообразную фазу. Следовательно, решая уравнение (6.23) при заданных значениях

безразмерных параметров U, p_{at}, A , можно определить величину безразмерного давления p в этот момент времени, рассчитать в соответствии с (6.18) и (6.19) время, требуемое для разогрева частицы графита до заданной величины внутреннего давления, и температуру частицы в этот момент.

7. Приложение²⁹. Краткие рекомендации к решению уравнений математической модели терморасширения с распределенными параметрами.

Численный анализ краевой задачи для системы дифференциальных уравнений в частных производных представляет собой трудоемкую задачу. Мы рекомендуем использовать эту задачу в качестве курсовой или дипломной для студентов старших курсов, специализирующихся на кафедре химической технологии и новых материалов. Следующие рекомендации помогут студентам выполнить работу. Для численного решения системы дифференциальных уравнений в частных производных обычно используют метод разностных сеток.

В качестве разностной сетки можно выбрать стандартную равномерную сетку по пространственным переменным r и z . Для разностной аппроксимации уравнений следует применить метод балансов, позволяющий получить консервативную устойчивую разностную схему³⁰. Полученная двумерная схема расщепляется на одномерные схемы с помощью метода переменных направлений, а полученные при этом нелинейные одномерные разностные уравнения следует линеаризовать методом простых итераций. Преобразованную систему линейных уравнений рекомендуется решать методом прогонки³¹.

Ниже на рисунках приведены графики зависимостей остаточной массы интеркалята и давления внутри частицы, полученных при расчете по модели с сосредоточенными параметрами для разных значений безразмерных комплексов.

²⁹ Раздел подготовлен к.ф.м.-н. В.К.Бельновым и к.ф.м.-н. Н.М.Воскресенским.

³⁰ Н.Н.Калиткин. Численные методы. М.: Наука, 1978 г., 512 с. (См. с 80).

³¹ А.А.Самарский, Е.С.Николаев. Методы решения сеточных уравнений. М.: Наука, 1978 г., 591 с. (с.с.73, 412)

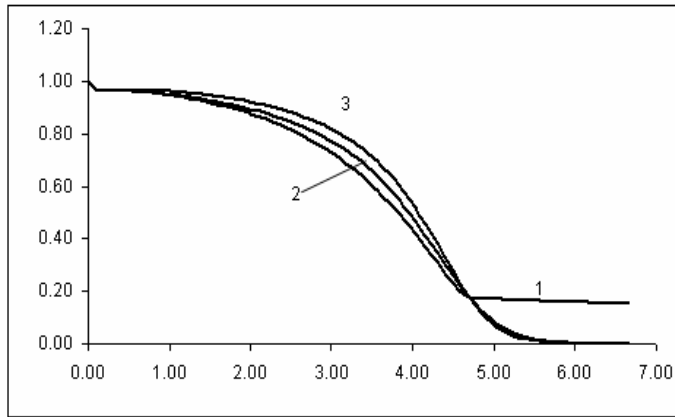


Рис. 18. Примеры расчета остаточного количества интеркалята (в долях от начального количества) в процессе нагрева частицы.

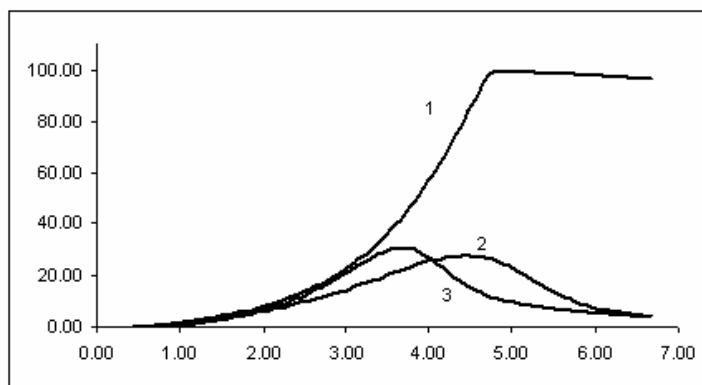


Рис. 19. Примеры расчета изменения давления (атм) в частице во времени в процессе нагрева.

8. Задачи.

1. Задаваясь разумными значениями безразмерных параметров, рассчитать время, требуемое для разогрева частицы графита до заданной величины внутреннего давления, и температуру частицы в этот момент.
2. Оценить коэффициент массообмена k_{ef} между доменно-кристаллической фазой и зернограничной фазой, используя представленную на схеме модель массопереноса.

Указание: Если $p_1 = 1$ Па, то концентрация газа в дефекте при этом давлении равна $\frac{p_1}{RT}$, что при температуре порядка 300°C составляет около $4 \cdot 10^{-4}$ моль/м³. Длину капилляра можно оценить как среднее расстояние между дефектами, т.е. порядка $0.1 L_D$, где L_D - масштаб Довелла. Соответственно, поверхность домена порядка L_D^2 . Следовательно,

поток через внешнюю поверхность домена при давлении газа в дефектах порядка 1 Па равен

$$k_1 = D \frac{c}{l} L_D^2 \text{ моль/сПа.}$$

При характерной для твердых тел величине коэффициента диффузии $D = 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, $L_D = 100 \text{ нм}$, $l = 0.1 L_D = 10 \text{ нм}$ получаем $k_1 = 4 \cdot 10^{-27} \text{ моль/сПа}$.

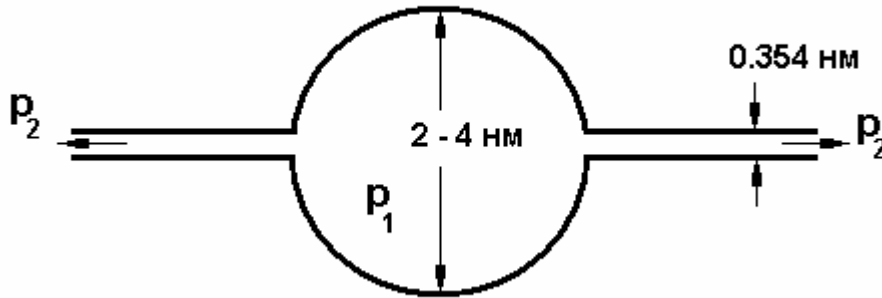


Схема. К оценке коэффициента массообмена между доменом Довелла и ЗГФ: микродефект внутри домена, соединенный с ЗГФ капилляром диаметром, равном толщине зазора между соседними графеновыми слоями 0.354 нм, и длиной $0.1 L_C$.

3. Известно, что на выходе из реактора частицы терморасширенного графита имеют температуру, практически равную температуре окружающей среды. Одна из возможных причин этого в том, что находящийся внутри частицы пар интеркалята расширяется, совершая работу над частицей и обмениваясь с ней теплом. Определить давление пара интеркалята в начале процесса терморасширения и вычислить показатель политропы процесса терморасширения, если известны следующие данные: химическая формула интеркалята, привес, температура кипения интеркалята, теплоемкость графита и пара интеркалята

Указание: в качестве начальной температуры взять температуру на 10% превышающую температуру кипения жидкого интеркалята. Конечную температуру считать равной комнатной.

4. Оценить вклад эффекта Джоуля-Томпсона в охлаждение частицы на завершающей стадии интенсивного терморасширения, когда газа фильтруется из области тонких пор в область широких пор. В качестве модельного газа взять двуокись углерода. Коэффициент

теплового расширения $\text{CO}_2 \left. \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = 1.3 \cdot 10^{-2} \text{ град}^{-1}$ и удельная теплоемкость $c_p =$

3.72 Дж/кг·град. Масса газа вдвое меньше массы графита. В тонких порах давление газа

принять равным 100 атм, температуру принять равной 400К. В широких порах, куда фильтруется газ из тонких пор принять давление газа равным 15 атм.

Указание. Коэффициент Джоуля-Томпсона имеет вид $\frac{\Delta T}{\Delta p} = -\frac{1}{c_p} \cdot \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T$ (см.

Я.И.Герасимов. Курс физической химии. Т.1, 1964 г., с. 153.) Следует воспользоваться термодинамическим тождеством $TdS = dH - Vdp$ и представить его в переменных (p, T). Затем следует воспользоваться стандартным приемом вывода соотношений в термодинамике: независимость вторых производных от порядка дифференцирования. При численных оценках величины объема газа воспользоваться уравнением состояния для идеального газа.

5. Оценить величину показателя степени n_i в уравнении (5.4) для случая плоских щелей и кнудсеновского режима.

Следующие задачи могут быть темами курсовых и дипломных работ:

1. Используя модель с распределенными параметрами, рассчитать потери массы интеркалята от времени,

$$M = \frac{2}{y [e_0 + (1 - e_0) \cdot b^{-1}]} \cdot \int_0^y dz \int_0^1 [e_0 e c_2 + (1 - e_0 e) c_1] r dr.$$

Объяснить наблюдаемый ход кривой. Сравнить полученный результат с экспериментальной зависимостью из работы¹¹ (G.Furdin).

2. Используя модель с распределенными параметрами, найти область параметров, в которой кривая $M(t)$ (рис. б) будет иметь точку перегиба и на временах, соизмеримых с временем достижения точки перегиба, не будет выходить на ноль. Указание: сначала исследовать влияние параметров c, b, F , во вторую очередь следует обратиться к параметрам g, G , наконец, в последнюю очередь проанализировать влияние параметров A, d . Выяснить, как влияет параметр d . Изменится ли качественно кривая $M(t)$, если $d \rightarrow 0$.

3. Используя модель с распределенными параметрами, рассчитать зависимость среднего давления в зерне от времени в соответствии с формулой

$$\bar{p} = \frac{2(1+t)}{y} \int_0^y dz \int_0^1 r c_2 dr$$

и предложить интерпретацию полученной зависимости. Предложить критерий начала процесса расширения, исходя из теории разрушения твердых материалов.

4. В рамках простой модели (раздел 6) с использованием закона Гука найти связь между внутренним напряжением и относительным расширением.

5. Что изменится если в условии задачи 4 вместо закона Гука воспользоваться уравнением состояния для эластичных материалов.

6. Как следует усложнить модель терморасширения, чтобы объяснить явление гистерезиса на рис. 1 и 2.

9. Рекомендуемая литература по теории разрушения твердых тел (для дипломников кафедры):

1. Александров А.В., Потапов В.Д. Основы теории упругости и пластичности. М.: Высшая школа, 1990, 399 с. (Глава 12 «Основы механики трещин»).
2. Поздняков В.А., Глезер А.М. Структурные механизмы разрушения нанокристаллических материалов. Физика твердого тела, 2005, том 47, вып. 5, с.с.793 – 800.
3. Дж. Гордон. Конструкции, или почему вещи не ломаются. Издательство "Мир", Москва, 1980.