

УДК 536+541

Перекрестные эффекты в ходе твердофазных превращений

А. Г. КНЯЗЕВА

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 2/1, Томск 634021 (Россия)

E-mail: anna@ispms.tsc.ru

Аннотация

В рамках термодинамики необратимых процессов проведен анализ некоторых перекрестных эффектов, сопровождающих твердофазные превращения. Твердофазные системы, способные к химическим превращениям, относятся к сложным термодинамическим системам, состояние которых, отличное от равновесного, может быть описано с помощью введения дополнительных термодинамических параметров. Число и способы описания дополнительных параметров могут быть различными, что зависит от конкретной физико-химической ситуации и требуемой детальности ее описания. Многие перекрестные эффекты, обсуждаемые в ходе термодинамического анализа, известны из эксперимента, даже если это не оговаривается специально. В механике сплошной среды известны частные модели, учитывающие различные перекрестные эффекты. Приведены примеры, иллюстрирующие принципиальную роль связанности различных явлений, что необходимо учитывать при математическом описании твердофазных превращений.

ВВЕДЕНИЕ

Очевидно, что все реальные материалы, получаемые и применяемые в современных технологиях, являются структурно-неоднородными. В некоторых случаях свойства этих материалов удастся описать на основе идей механики гетерогенных сред [1]. Другой путь, приемлемый, в частности, для моделирования поведения твердых сред, содержащих внутренние поверхности, поры, трещины, дислокации и тому подобные неоднородности, заключается в расширении современной термомеханики [2] за счет введения дополнительных параметров, способы описания которых могут быть различными [3, 4]. Использование локально-равновесной термодинамики [5] с дополнительными параметрами позволяет проанализировать возможные перекрестные эффекты между различными физическими и химическими процессами, наблюдаемыми в твердых средах.

ПРОСТЫЕ СРЕДЫ

Так, если основными параметрами выбраны компоненты тензора напряжений, тем-

пература и массовые концентрации компонентов, то в рамках локально-равновесной термодинамики [6] уравнение Гиббса может быть представлено в виде

$$dg = -\varepsilon_{ij}d\sigma_{ij} - sdT + \sum_{(k)} g_k dN_k \quad (1)$$

где g – локальный потенциал Гиббса; g_k – химические потенциалы компонентов; N_k – их массовые концентрации; ε_{ij} , σ_{ij} – компоненты тензоров деформаций и напряжений; s – локальная энтропия; T – температура.

Величины ε_{ij} , s , g_k также являются функциями выбранных параметров, причем каждая из них может быть представлена в виде полного дифференциала. Например,

$$d\varepsilon_{ij} = \sum_{(l,m)} \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \sigma_{lm}} \right)_{T, N_k} d\sigma_{lm} + \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\sigma, N_k} dT + \sum_{(k)} \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial N_k} \right)_{T, \sigma, N_j, j \neq k} dN_k$$

Как известно, истинной термодинамической переменной является координата реакции x (в данном случае – фазового превра-

щения), а соответствующей термодинамической силой – химическое сродство A , что позволяет записать (1) в форме [5, 7]

$$dg = -\varepsilon_{ij}d\sigma_{ij} - sdT - Ad\xi \quad (2)$$

где

$$g = \sum_{(k)} N_k g_k, \quad A = - \left(\frac{\partial g}{\partial \xi} \right)_{\sigma, E, T, H} = - \sum_{(k)} g_k \nu_k \\ = \sum_{(k)} \left(\frac{\partial g}{\partial N_k} \right) \nu_k$$

ν – стехиометрический коэффициент, а x фактически определяет скорость превращения (поток для реакции является ее скоростью):

$$\varphi = \rho \frac{d\xi}{dt}$$

Здесь ρ – плотность, t – время. Значение $x = 0$ соответствует исходному состоянию. Значение $x = 1$ соответствовало бы полному превращению реагирующих веществ в продукты реакции. Осуществимость полного превращения, естественно, зависит от условий протекания реакции [5]. Если реакций, протекающих в твердой фазе, r , то имеем

$$dg = -\varepsilon_{ij}d\sigma_{ij} - sdT - \sum_{l=1}^r A_l d\xi_l, \\ A_l = - \left(\frac{\partial g}{\partial \xi_l} \right)_{\sigma, E, T, H} = - \sum_{(k)} g_k \nu_{kl}$$

Очевидно, что

$$d\varepsilon_{ij} = \sum_{(l,m)} \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \sigma_{lm}} \right)_{T, \xi} d\sigma_{lm} + \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\sigma, \xi} dT \\ + \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma} d\xi \quad (3)$$

$$ds = \sum_{(i,j)} \left(\frac{\partial s}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T, \xi} d\sigma_{ij} + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\sigma, \xi} dT \\ + \left(\frac{\partial s}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma} d\xi \quad (4)$$

$$dA = \sum_{(i,j)} \left(\frac{\partial A}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T, \xi} d\sigma_{ij} + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\sigma, \xi} dT \\ + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma} d\xi \quad (5)$$

Величина A может быть определена с помощью любого из термодинамических потен-

циалов [5]. В рассматриваемом случае условию термодинамического равновесия отвечает равенство $dg = 0$. Следовательно, в условиях равновесия при постоянных температуре и напряжении $A = 0$ и равновесное значение координаты реакции зависит от температуры и напряженно-деформированного состояния системы:

$$\xi_e = \xi_e(T, \sigma_{ij})$$

Матрица коэффициентов системы уравнений (3)–(5) описывает перекрестные (прямые и обратные) эффекты первого порядка, которые принципиально возможны в рассматриваемой термодинамической системе. Производные

$$s_{lmij} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \sigma_{lm}} \right)_{T, \xi} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \sigma_{lm} \partial \sigma_{ij}} \right)_{T, \xi}$$

есть компоненты тензора коэффициентов упругой податливости; производные

$$\frac{c_\sigma}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\sigma, \xi} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_{\sigma, \xi}$$

фактически определяют теплоемкость при постоянном напряжении, а коэффициент

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \xi^2} \right)_{T, \sigma} = - \sum_{(k)} \nu_k \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \xi \partial N_k} \right)_{N_i, T, \sigma}$$

определяет степень зависимости химического сродства от координаты реакции. Если тензоры напряжений и деформаций симметричны, то для перекрестных слагаемых, описывающих перекрестные эффекты, можем записать

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T, \xi} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \sigma_{ij} \partial \xi} \right)_T \\ = - \sum_{(k)} \nu_k \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \sigma_{ij} \partial N_k} \right)_{T, N_i}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T, \xi} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\sigma, \xi} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \sigma_{ij} \partial T} \right)_\xi \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\sigma, \xi} = \left(\frac{\partial s}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial \xi} \right)_\sigma \\ = - \sum_{(k)} \nu_k \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial N_k} \right)_{\sigma, N_i}$$

В соответствии с термодинамикой необратимых процессов скорость превращения определяется химическим сродством, т. е.

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = L \frac{A}{T} \quad (7)$$

где L – феноменологический коэффициент. Для малых отклонений от равновесия при $\sigma_{ij} = \text{const}$, $T = \text{const}$ имеем [5]

$$A = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{\sigma, T} \Delta \xi = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \xi^2} \right)_{\sigma, T} \Delta \xi, \quad \Delta \xi = \xi - \xi_e$$

Следовательно, из (7) находим

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = - \frac{\xi - \xi_e}{\tau_{T, \sigma}}$$

где $\tau_{T, \sigma} = \frac{\rho T}{L \cdot (\partial^2 g / \partial \xi^2)_{T, \sigma}} > 0$, так как $L > 0$ в

силу положительной определенности производства энтропии, а $\partial^2 g / \partial \xi^2 > 0$ потому, что в условиях равновесия при постоянных напряжениях и температуре энергия Гиббса имеет минимум. Таким образом, вблизи равновесия величина ξ стремится к своему равновесному значению по экспоненциальному закону.

Учитывая (6), в первом приближении можем указать, какие факторы влияют на скорость превращения и время релаксации термодинамической системы к равновесному состоянию. В простой термодинамической системе превращение может приводить к появлению деформаций, выделению и поглощению тепла. В свою очередь, напряжения и деформации влияют на скорость реакции через изменение химического сродства или химических потенциалов компонентов, участвующих в реакции. Таким образом, и в простой термодинамической системе наблюдаются перекрестные эффекты или обратные связи между различными физическими явлениями.

Роль перекрестных эффектов при описании реальных процессов в твердых телах при производстве и обработке материалов может быть принципиальной. Особое значение они приобретают в кинетике твердофазных превращений, так как являются теми каналами, по которым возможно воздействие внешних факторов на скорость превращений [8–10].

СЛОЖНЫЕ СРЕДЫ

Для описания сложных термодинамических сред [11, 12], к каким относятся структурно-неоднородные материалы, требуется расширить набор термодинамических переменных, определяющих состояние системы. В рамках локально-равновесной термодинамики речь должна идти о состоянии в данный момент времени и в данной точке пространства, а все вводимые переменные – обобщенные термодинамические координаты – должны удовлетворять свойству аддитивности. Полагая, что независимыми переменными являются температура и компоненты тензора напряжений, запишем уравнение Гиббса для локальной энергии Гиббса в виде

$$dg = -s dT - \varepsilon_{ij} d\sigma_{ij} - A d\xi - \sum_{(k)} B_k db_k \quad (8)$$

Тогда

$$d\varepsilon_{ij} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\sigma, b, \xi} dT + \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \sigma_{lm}} \right)_{T, b, \xi} d\sigma_{lm} + \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \xi} \right)_{T, \sigma, b} d\xi + \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial b_k} \right)_{T, \sigma, \xi} db_k \quad (9)$$

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\sigma, b, \xi} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T, b, \xi} d\sigma_{ij} + \left(\frac{\partial s}{\partial \xi} \right)_{\sigma, b, T} d\xi + \left(\frac{\partial s}{\partial b_k} \right)_{T, \sigma, \xi} db_k \quad (10)$$

$$dB_k = \left(\frac{\partial B_k}{\partial T} \right)_{\sigma, b, \xi} dT + \left(\frac{\partial B_k}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T, b, \xi} d\sigma_{ij} + \left(\frac{\partial B_k}{\partial \xi} \right)_{\sigma, b, T} d\xi + \left(\frac{\partial B_k}{\partial b_n} \right)_{T, \sigma, \xi} db_n \quad (11)$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T_{ij}} \right)_{\sigma, b, \xi} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T, b, \xi} d\sigma_{ij} + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{\sigma, b, T} d\xi + \left(\frac{\partial A}{\partial b_k} \right)_{T, \sigma, \xi} db_k \quad (12)$$

т. е. изменение энтропии возможно вследствие изменения любого из термодинамических параметров, появление деформаций возможно вследствие различных процессов, связанных с изменением дополнительных параметров, все компоненты вектора обобщенных сил в общем случае зависят от температуры, компонент тензора напряжений и различных тер-

модинамических переменных и координаты реакции (в результате которой, естественно, меняются свойства вещества). Время релаксации реакции к равновесному состоянию в рассматриваемых условиях теперь будет

$$\tau_{T,\sigma} = \frac{\rho T}{L \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \xi^2} \right)_{T,\sigma,b}} > 0$$

Выберем в качестве дополнительных переменных (помимо массовых концентраций компонентов, способных к химическим и фазовым превращениям) *площадь внутренних поверхностей, удельный объем повреждений (трещин, пор, полостей), плотность распределения дислокаций и концентрацию вакансий*. Соответствующими термодинамическими силами будут поверхностная энергия, потенциал повреждений (или энергия, необходимая для их образования вследствие разрыва химических или молекулярных связей), потенциалы дислокаций и вакансий, аналогичные по своему смыслу химическим потенциалам компонентов. Любая из вновь введенных аддитивных величин удовлетворяет уравнению баланса. Как и обычные уравнения баланса массы, импульса, энергии и момента импульса, дополнительные уравнения баланса записываются в локальной и субстанциональной формах [5, 6]. Потоки всех элементов структуры (“дефектов” – внутренних поверхностей, вакансий, дислокаций, повреждений) зависят от всевозможных термодинамических сил. Соответствующие уравнения записываются с помощью теории Онзагера или ее обобщений на неравновесные процессы. Все перечисленные общие положения известны, но не всегда аккуратно используются при построении конкретных моделей. *Принципиальным при таком подходе является связанный характер получающихся уравнений, что отражает взаимообусловленный характер реальных физических и химических процессов*. В частности, учет связанного характера различных процессов позволяет в явном виде выписать матрицу термодинамических свойств кристаллов [13] и указать пути влияния внешних факторов на скорость и направление тех или иных локальных процессов, в том числе фазовых и химических превращений в твердых средах. Внутренние связи между различными процессами наблюдаются независи-

мо от типа внешнего воздействия и от того, присутствует внешнее воздействие или нет.

Из (8) и (9) следует

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial b_k} \right)_{T,\sigma} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial b_k \partial \sigma_{ij}} \right)_T$$

а из (8) и (11) –

$$\left(\frac{\partial B_k}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T,b} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \sigma_{ij} \partial b_k} \right)_T$$

Если тензоры напряжений и деформаций симметричны, то можем записать

$$\beta_{ij}^{(k)} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial b_k} \right)_{T,\sigma} = \left(\frac{\partial B_k}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T,b} \quad (13)$$

т. е. изменение компонент тензора деформаций при варьировании термодинамического параметра b_k описывается теми же коэффициентами, что и изменение потенциала B_k под действием напряжений. Аналогично

$$a_k = \left(\frac{\partial B_k}{\partial \xi} \right)_{T,\sigma,b} = \left(\frac{\partial A}{\partial b_k} \right)_{\sigma,T,\xi} \quad (14)$$

т. е. изменение термодинамической силы B_k в ходе реакции равно изменению сродства этой реакции при соответствующем варьировании обобщенного параметра b_k .

Уравнения (3), (9) в термодинамике необратимых процессов представляют собой линейаризованные уравнения состояния. В частном случае изотропной среды из (9) следует

$$dv = v_p dp + v_T dT + v_\xi d\xi + \sum_{(k)} v_k db_k \quad (15)$$

где v_p, v_T, v_ξ, v_k – изменения объема, вызванные локальным изменением давления, температуры и других термодинамических переменных.

Некоторые частные случаи (3) и (9) в механике известны. Так, полагая $db_k = 0$, найдем

$$d\varepsilon_{ij} = s_{ijlm} d\sigma_{lm} + \alpha_{ij} dT \quad (16)$$

$$ds = \alpha_{ij} d\sigma_{ij} + \frac{c_\sigma}{T} dT \quad (17)$$

где α_{ij} – компоненты тензора коэффициентов теплового расширения; c_σ – теплоемкость при постоянном напряжении. Фактически, соотношения (17) представляют собой обычные соотношения Дюамеля–Неймана в

дифференциальной форме. Тогда (9) будут их обобщением на случай протекания в среде необратимых процессов различных типов, приводящих к появлению необратимых деформаций. Используя (16), (17) и обычные уравнения баланса массы, энергии, импульса, момента импульса, мы приходим к системе взаимосвязанных уравнений теории термоупругости.

Полагая $db_k = 0$, $dT = 0$, найдем

$$d\varepsilon_{ij} = s_{ijlm}d\sigma_{lm} + \sum_{(k)} \alpha_{ij}^{(k)} dN_k \equiv s_{ijlm}d\sigma_{lm} + \alpha_{ij}^{(\xi)} d\xi \quad (18)$$

причем $\alpha_{ij}^{(k)} = -\sum_{(k)} \alpha_{ij}^{(k)} v_k$. Это равенство связывает компоненты тензоров напряжений и деформаций, являющихся следствием диффузии в твердой среде или физико-химических превращений, причем использование в качестве термодинамических переменных состояния массовых концентраций компонентов или координат реакций эквивалентно. Коэффициенты $\alpha_{ij}^{(k)}$ описывают явления при взаимодействии полей напряжений и концентраций; в соответствующей литературе, например [14], последние коэффициенты называют коэффициентами концентрационного расширения по k -м компонентам или коэффициентами дилатации. Они могут быть рассчитаны на основе известных простейших представлений. Коэффициенты $\alpha_{ij}^{(\xi)}$ отражают факт появления деформаций в результате реакции или изменение ее сродства под действием внутренних напряжений.

Пример с твердофазной диффузией менее привычен для моделей механики, хотя имеет много приложений к проблемам, возникающим при производстве материалов и при их поверхностной физико-химической обработке. Моделированию диффузии в твердых средах, в том числе с учетом влияния на нее внутренних напряжений и деформаций, и оценкам напряжений, являющихся следствием неоднородности полей концентраций, посвящено очень большое число публикаций, например [14–18]. Известны теории изотермической многокомпонентной диффузии, учитывающие перекрестные потоки компонентов, равновесные и неравновесные потоки вакансий; частные модели диффузии в поле структурных неоднородностей и др. В реаль-

ных средах механизмы и скорость диффузии могут быть различны, что определяется не только внешними условиями, но и структурой среды. В частности, скорость диффузии в объеме кристаллов твердого вещества и по границам зерен и фаз может отличаться на порядки. Специальный термодинамический анализ совместной диффузии в объеме и по границам осуществлен в [19].

Аналогично (18), полагая $dT = 0$ и рассматривая в качестве дополнительного термодинамического параметра удельную площадь внутренних поверхностей, запишем

$$d\varepsilon_{ij} = s_{ijkl}d\sigma_{kl} + \sum_{(k)} \alpha_{ij}^{(k)} dN_k + \alpha_{ij}^{(s)} df_s \equiv s_{ijkl}d\sigma_{kl} + \alpha_{ij}^{(\xi)} d\xi + \alpha_{ij}^{(s)} df_s \quad (19)$$

$$dA = -\alpha_{ij}^{(\xi)} d\sigma_{ij} + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{\sigma, f_s} d\xi + \left(\frac{\partial A}{\partial f_s} \right)_{\sigma, \xi} df_s$$

$$dg_s = -\alpha_{ij}^{(s)} d\sigma_{ij} + \left(\frac{\partial g_s}{\partial \xi} \right)_{\sigma, f_s} d\xi + \Omega df_s$$

где первые слагаемые в обобщенном уравнении состояния описывают обратимые деформации, а остальные – необратимые; коэффициенты $\alpha_{ij}^{(s)}$ описывают перекрестные явления (очевидно, наблюдающиеся экспериментально) при взаимодействии внутренних поверхностей с полем напряжений. Параметр Ω отражает локальное изменение удельной поверхностной энергии при изменении ее площади [19]. Аналогично изменение сродства химической реакции (или ее скорости) при изменении параметра f_s описывается тем же коэффициентом, что и изменение удельной поверхностной энергии в ходе химической реакции. Зависимость скорости реакции в твердой фазе от площади внутренних поверхностей в химии твердого тела является бесспорным фактом [20]. Аналогичным образом можно указать пути влияния разного рода дефектов на скорость превращений [21] и возникновение внутренних напряжений и деформаций [3, 4].

В простейшем случае для скорости химической реакции справедливо соотношение (7), но химическое сродство теперь зависит от большего числа термодинамических переменных состояния. В общем случае следует учесть наличие в термодинамической системе скалярных процессов иного типа, отличных от

собственно химической реакции. Так, в твердом веществе наблюдается зарождение и размножение дислокаций и микродефектов; происходит изменение площади внутренних поверхностей; образование или схлопывание микротрещин, пор, полостей в результате разрушения в зоне реакции под действием внутренних напряжений и др. Этим процессам соответствуют свои источники и стоки в уравнениях баланса. Следовательно, вместо (7) можно записать

$$\varphi = L \frac{A}{T} + \sum_{(k)} L_k' \frac{B_k}{T} \quad (20)$$

Вообще говоря, линейное приближение (7) справедливо лишь для реакций, протекающих в условиях, не слишком далеких от равновесных. Вероятно, что учет перекрестных эффектов позволит расширить область параметров, где применение линейных законов даст приемлемые результаты. Кроме того, на основе методов современной термодинамики необратимых процессов можно предложить обобщения соотношениям Онзагера, справедливые для неравновесных процессов, а также построить иные теории [2–4, 22].

Таким образом, модель реальной твердофазной химической реакции должна быть связанной, т. е. должна описываться уравнениями, содержащими как прямые, так и обратные эффекты.

ПРИМЕРЫ СВЯЗАННЫХ МОДЕЛЕЙ

Для того чтобы проиллюстрировать сделанный вывод, приведем простые примеры расчетов, полученных на основе связанных моделей твердофазных превращений.

Так, в [23] предложена связанная модель развития зародыша продукта твердофазной реакции с учетом различных физических процессов (деформирования, накопления повреждений, изменения свойств в ходе превращения); исследованы различные режимы превращения и определены в зависимости от параметров критические условия, их разделяющие. В отличие от классических работ в области механики, посвященных анализу необратимых деформаций, в данной модели явно не вводится предел текучести, дающий

ограничение на напряжения. Тем не менее деформации, сопровождающие твердофазную реакцию, являются необратимыми. Результаты, полученные в [23], иллюстрируют, что в связанной модели нет необходимости во введении ограничения на достигаемые напряжения. В связанной модели компоненты тензоров напряжений и деформаций связаны соотношениями вида (19), где под f_s понимается удельный объем повреждений или поврежденность, а коэффициент α_s при f_s называется коэффициентом структурного расширения (в модели изотропной среды он является скаляром). Если $\alpha_s = 0$, то напряжения и деформации в веществе по ходу распространения реакции из начального зародыша достигают весьма больших значений. Нереальных значений может достигать и удельный объем повреждений (в относительных единицах – 1). Полагая $\alpha_s \neq 0$, мы получаем реальные значения физических величин и релаксацию напряжений, если свойства в ходе превращения изменяются несущественно. При учете изменения свойств в ходе реакции в расчетах получаем остаточные напряжения.

Исследование подобной модели в широкой области изменения параметров (без учета разрушения) приводит к еще одному интересному результату [24] – появлению периодических режимов превращения. В некоторой области изменения параметров большую роль играет перенос вещества под действием градиента напряжений, что проявляется как перенос в положительном направлении градиента концентраций. Математическая формулировка задачи, в которой учтено влияние напряжений на перенос вещества, может быть представлена в форме

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} + \varphi(y) = \frac{1}{\delta} \frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2} [1 - By] + \frac{1}{\delta} \left[\frac{2}{\xi} - B \left(\frac{2}{\xi} y + \frac{\partial y}{\partial \xi} \right) \right] \frac{\partial y}{\partial \xi}$$

$$\tau = 0 : \begin{cases} y = y_0, & |\xi| \leq 1 \\ y = 0, & |\xi| > 1 \end{cases}$$

$$\xi = 0, \infty : \partial y / \partial \xi = 0$$

где x – пространственная координата, отнесенная к начальному радиусу зародыша; t – безразмерное время; d , B – безразмерные параметры задачи; y_0 – начальное значение концентрации продукта реакции в зародыше; y – степень превращения.

При малых значениях параметра B развитие реакции из начального зародыша идет в диффузионном режиме, при достаточно больших значениях B – носит периодический характер; реакция не завершается ни в какой точке вещества, и в объеме вещества образуются области переменной концентрации. Вероятно, неполное превращение вещества в реакции, периодические структуры, различные колебательные явления в твердофазных процессах, неустойчивости и пороговые эффекты обязаны своему происхождению перекрестным эффектам, которым в литературе теоретического характера уделяется неоправданно мало внимания.

Кстати, различные стационарные режимы превращения, связанные с влиянием механических процессов на перенос вещества, обнаружены и в более сложной модели для реакции типа $A_s + B_s = C_s$ [25] (примером такой реакции будет образование шпинелей); единственно возможная константа скорости роста трещин, обеспечивающая совместное распространение фронтов реакции и разрушения, установлена в связанной модели дегидратации [26].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 00–15–99278 (Президентские стипендии).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Р. И. Нигматулин, Динамика многофазных сред, ч. 1 и 2, Наука, Москва, 1987.
- 2 Н. Бранков, Й. Петров, Современные проблемы термодинамики, Мир, Москва, 1986.
- 3 G. A. Maugin, W. Muschik, *J. Non-Equilibrium Thermodynamics*, 19, 3 (1994) 217.
- 4 G. A. Maugin, W. Muschik, *Ibid.*, 19, 3 (1994) 250.
- 5 S. R. De Groot, P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, North-Holland Publ., Amsterdam, 1963.
- 6 И. Дьярмати, Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы, Мир, Москва, 1974.
- 7 Т. Де Донде, П. Ван Риссельберг, Термодинамическая теория сродства: книга принципов, Пер. с англ. Л. М. Павловой, Под ред. В. М. Глазова, Металлургия, Москва, 1984.
- 8 В. В. Болдырев, Управление химическими реакциями в твердой фазе, В сб.: *Фундаментальные исследования. Химические науки*, Наука, Новосибирск, 1977, с. 64–72.
- 9 Г. Б. Манелис, Современные проблемы кинетики химических реакций в твердой фазе, В сб.: *Проблемы химической кинетики*, Наука, Москва, 1979, С. 222–231.
- 10 Н. З. Ляхов, *Сиб. хим. журн.*, 1 (1991) 76.
- 11 В. В. Сычев, Сложные термодинамические системы, Наука, Москва, 1980.
- 12 А. Г. Князева, Термодинамика фазовых переходов в простых и сложных средах, Изд-во НТЛ, Томск, 2001.
- 13 Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская, Основы кристаллофизики, Наука, Москва, 1979.
- 14 В. С. Еремеев, Диффузия и напряжения, Энергоатомиздат, Москва, 1984.
- 15 Л. Г. Ворошнин, П. А. Витязь, А. Х. Насыбулин, Б. М. Хусид, Многокомпонентная диффузия в гетерогенных сплавах, Высшая школа, Минск, 1984.
- 16 Дж. П. Старк, Диффузия в твердых телах, Энергия, Москва, 1980.
- 17 К. П. Гуров, В. А. Карташкин, Ю. А. Угасте, Взаимная диффузия в многофазных металлических системах, Наука, Москва, 1981.
- 18 Б. Я. Любов, Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах, Наука, Москва, 1981.
- 19 А. Г. Князева, *Вычислительные технологии*, 6, Спец. вып., ч. 2 (2001) 191.
- 20 Р. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей, Реакции твердых тел, Мир, Москва, 1983.
- 21 П. В. Ковтуненко, Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами, Высшая школа, Москва, 1993.
- 22 S. Sieniutucz, J. S. Shiner, J. Kestin, *J. Non-Equilibrium Thermodynamics*, 19, 4 (1994) 303.
- 23 А. Г. Князева, Я. Г. Донская, *Физика горения и взрыва*, 33, 2 (1997) 52.
- 24 А. Г. Князева, Там же, 32, 4 (1996) 72.
- 25 А. Г. Князева, А. М. Тимохин, В сб.: *Химическая физика процессов горения и взрыва*, ч. II, Черноголовка, 2000, с. 93–95.
- 26 А. Г. Князева, Связанные модели физико-химических превращений в твердых средах с учетом деформирования и разрушения: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук, Томск, 1996.