

Diffusion Following the Vacancy Mechanism in Materials with Large Number of Internal Surfaces

A. G. KNYAZEVA

УДК 536.46

Диффузия по вакансионному механизму в материалах с большим числом внутренних поверхностей

А. Г. КНЯЗЕВА

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

E-mail: anna@ms.tsc.ru

Аннотация

На основе модели среды с дополнительными параметрами, характеризующими особенности структуры наличие вакансий и внутренних поверхностей, выведены соотношения для необратимых потоков массы, вакансий, поверхностей и тепла, учитывающие различные перекрестные эффекты. Получены обобщенные линеаризованные соотношения для скоростей химических реакций, источников вакансий и поверхностей, а также обобщение закона внутреннего трения. Проведен анализ различных вариантов диффузионных потоков для диффузии, протекающей по механизму замещения. Показано, в частности, что коэффициент объемной диффузии в поликристаллическом материале отличен от коэффициента самодиффузии для одиночного кристалла, что необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных данных по диффузии в материалах с мелкой структурой.

ВВЕДЕНИЕ

На процессы диффузии в твердых телах оказывают влияние многие факторы, в том числе температура, внутренние напряжения, которые сами могут быть следствием процессов массопереноса, особенности структуры и внешние поля самой разной природы. Из многообразных дефектов в структуре особую роль в процессах диффузионного переноса играют вакансии и внутренние поверхности (поверхности раздела зерен и фаз), определяя зачастую механизмы многих диффузионно-контролируемых макроскопических (наблюдаемых) явлений. Описанию процессов диффузии в твердых средах с использованием методов термодинамики необратимых процессов посвящено большое число работ. Тем не менее в этой области остается много нерешенных проблем. В работах [1–3] предложено обобщение термодинамики необратимых процессов на деформируемые среды с диффузией и структурными неоднородностями различных

типов. Подробно рассмотрены диффузия по механизму внедрения и различные типы уравнений энергии в форме уравнения теплопроводности. Показано, что описание изменения свойств материалов с изменением их структуры (накопления внутренних поверхностей) вполне может быть осуществлено с помощью методов термодинамической теории релаксации, которая по своей сути аналогична термодинамической теории внутреннего трения. Близкий подход к описанию взаимодействия реологии и процессов переноса развит в [4].

В настоящей работе основное внимание уделено построению уравнений для необратимых потоков массы при условии, что диффузия идет по вакансионному механизму. В многофазных металлических системах самодиффузия и взаимная диффузия идут при участии вакансий. Более того, в соответствии с представлениями теоретической физики и термодинамики кристалл, абсолютно свободный от вакансий, представляет собой неустойчивую систему. Как правило, при постро-

ении моделей многокомпонентной диффузии, протекающей при участии вакансий, авторы многочисленных публикаций на эту тему принимают условие постоянства узлов кристаллической решетки или постоянства объема. Учет влияния напряжений и деформаций на диффузию осуществляется при условии малости деформаций или в гидродинамическом приближении. Несмотря на большое число решенных практически полезных задач и попытки объяснения многих эффектов, наблюдаемых экспериментально, применимость известных подходов [5–9] ограничена. В механике сплошных сред вакансии можно рассматривать как точечные дефекты и оперировать с таким дополнительным параметром, как плотность распределения точечных дефектов, что весьма удобно для описания проблем внутреннего трения [10]. В общем случае, как и при описании диффузионной ползучести [11], вакансии вполне корректно рассматривать как дефект массы.

ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Для многокомпонентного тела или идеального кристалла, в котором нет никаких повреждений, баланс масс и баланс массовых потоков имеет вид

$$\sum_{k=1}^n \rho_k = \rho \quad \text{или} \quad \sum_{k=1}^n C_k = 1 \quad \text{и} \quad \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k = 0 \quad (1)$$

где $\mathbf{J}_k = \rho_k(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) \equiv \rho_k \mathbf{w}_k$, \mathbf{v}_k – индивидуальная скорость компонента k , \mathbf{v} – барицентрическая скорость, определяемая соотношением

$$\rho \mathbf{v} = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k \quad (2)$$

Неидеальный кристалл с вакансиями рассматриваем как многокомпонентное деформируемое сплошное тело, одна из вложенных компонент которого характеризует распределение вакансий. Введем в рассмотрение плотность вещества в данной точке тела ρ_s , какой бы она была при отсутствии вакансий, и плотность в данной точке реального твердого тела ρ . Тогда положительная величина

$$\rho_v = \rho_s - \rho > 0 \quad (3)$$

будет характеризовать плотность вакансий, т. е. в отличие от известных в физике моде-

лей, где зачастую говорят об отрицательной плотности или отрицательном объеме вакансий, здесь вакансии рассматриваем как дефект массы. Аналогично для многокомпонентного твердого тела имеем

$$\rho_v = \sum_{k=1}^n \rho_k - \rho > 0 \quad \text{или} \quad \sum_{k=1}^n C_k = 1 + C_v \quad (4)$$

что отличается от (1).

Вектор скорости центра масс в отличие от соотношения (2) определим по формулам

$$\rho \mathbf{v} = \rho_s \mathbf{v}_s - \rho_v \mathbf{v}_v > 0 \quad \text{и} \quad \mathbf{v} \rho = \sum_{k=1}^n \mathbf{v}_k \rho_k - \mathbf{v}_v \rho_v$$

или

$$\mathbf{v} = C_s \mathbf{v}_s - C_v \mathbf{v}_v > 0 \quad \text{и} \quad \mathbf{v} = \sum_{k=1}^n \mathbf{v}_k C_k - \mathbf{v}_v C_v \quad (5)$$

Общие уравнения баланса для компонентов остаются без изменения, а для вакансий аналогичны им.

Баланс массовых потоков для кристалла с вакансиями также отличается от (1) и имеет вид

$$\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k - \mathbf{J}_v = 0 \quad (6)$$

Уравнения баланса массы компонентов имеют одинаковый вид. Например, в массовых концентрациях

$$\rho \frac{dC_k}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + \sigma_k \quad (7)$$

где σ_k – сумма источников и стоков компонента k в физико-химических превращениях.

Аналогичное уравнение имеет место для вакансий:

$$\rho \frac{dC_v}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_v + \sigma_v \quad (8)$$

В случае поликристаллического материала или материала с нановключениями (при большом количестве внутренних границ раздела) состояние среды зависит еще от одного термодинамического параметра – удельной площади внутренних поверхностей η . Поверхности не содержат массы, но обладают энергией. Поэтому они не включаются в массовый баланс ни для “идеального” кристалла, ни для кристалла с вакансиями, но удовлетворяют уравнению баланса обычного типа:

$$\rho \frac{d\eta}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma_s \quad (9)$$

и включаются в энергетический баланс или в уравнение Гиббса совместно с вакансиями и концентрациями компонентов:

$$du = Tds + \sigma_{ij}^e \rho^{-1} d\varepsilon_{ij} + \sum_{k=1}^n g_k dC_k - g_v dC_v - g_s d\eta \quad (10)$$

где $u = u(s, \varepsilon_{ij}, C_k, C_v, \eta)$ – локальная внутренняя энергия, T – температура, σ_{ij}^e – “упругая” часть компонентов тензора напряжений (линейно связанная с компонентами тензора деформаций, температурой и другими параметрами), s – локальная энтропия. В общем случае дополнительный параметр η может быть вектором, каждая компонента которого соответствует различным типам внутренних поверхностей. В частности, большая площадь внутренних поверхностей раздела может быть следствием механической активации. Ту же природу может иметь удельная поверхностная энергия.

В общем случае для описания поведения такой среды и протекающих в ней физико-химических превращений к выписанным уравнениям добавляем уравнения неразрывности, движения и энергии:

$$\frac{dp}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (11)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (12)$$

$$\rho \frac{du}{dt} = A + \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v} \quad (13)$$

где $A = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T + \sum_{k=1}^n \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{J}_k$, \mathbf{J}_T – поток тепла,

\mathbf{F}_k – составляющая вектора внешних сил, действующая на компонент с номером k . В уравнения (12), (13) входит полный тензор напряжений $\boldsymbol{\sigma}$, который представляется в виде суммы шарового тензора и девиатора:

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\boldsymbol{\delta} + \mathbf{S}, \quad p = -\frac{1}{3}\sigma_{kk} \quad (14)$$

каждый из которых, в свою очередь, состоит из “упругой” (e) и “вязкой” (i) частей:

$$p = p^i + p^e \text{ и } \mathbf{S} = \mathbf{S}^i + \mathbf{S}^e$$

Тогда

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v} = -(p^i + p^e)\nabla \cdot \mathbf{v} + (\mathbf{S}^i + \mathbf{S}^e) \cdot \nabla \mathbf{v} \quad (15)$$

Для замыкания системы уравнений требуется выписать уравнения состояния и определяющие соотношения. Они могут быть по-

строены различным образом или определены на основе эксперимента. В термодинамике необратимых процессов общий вид уравнений состояния следует непосредственно из (10), что будет показано далее. Вторые соотношения в термодинамике следуют из условия неотрицательности производства энтропии. Выражение для производства энтропии получается при подстановке в (10) производных по времени u , C_k , η и C_v . При отсутствии внешних массовых сил с учетом (14), (15) имеем

$$\begin{aligned} \sigma_{en} = & \frac{1}{T} [g_v \sigma_v + g_s \sigma_s - \sum_{k=1}^n g_k \sigma_k - p^i \nabla \mathbf{v}] \\ & + \frac{1}{T} [-\mathbf{J}_T \frac{\nabla T}{T} - \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \nabla (\frac{g_k}{T}) + \mathbf{J}_v \nabla (\frac{g_v}{T}) + \mathbf{J}_s \nabla (\frac{g_s}{T})] \\ & + \frac{1}{T} S^i \cdot \nabla \mathbf{v} + \frac{1}{T} [S^e \cdot \nabla \mathbf{v} - S^e \frac{d\boldsymbol{\varepsilon}}{dt}] \geq 0 \quad (16) \end{aligned}$$

Если тензор напряжений симметричен, то последнее слагаемое в скобках равно нулю. Далее рассматриваем только симметричный тензор напряжений. В этом выражении отдельно выделены скалярные, векторные и тензорные процессы. Для того чтобы неравенство (16) было выполнено, достаточно принять, что связь между обобщенными потоками и вызывающими их термодинамическими силами линейная. В соответствии с принципом Кюри такими линейными соотношениями могут быть связаны только величины одной тензорной размерности. Учитывая, что

$$\sigma_k = \sum_{i=1}^r v_{ki} m_k \varphi_i, \quad \sum_{k=1}^n g_k \sigma_k = - \sum_{i=1}^r A_i \varphi_i$$

где $A_i = - \sum_{k=1}^n g_k v_{ki} m_k$ – сродство i -й химической реакции, φ_i – ее скорость, r – число химических реакций, протекающих в системе, v_{ki} – стехиометрический коэффициент компонента k в реакции i , m_k – его молярная масса, для скалярных процессов запишем

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^r l_{ij} A_{ch,j} + l_{iv} A_v + l_{is} A_s + l_{ip} A_p$$

$$\sigma_v = \sum_{i=1}^r l_{vi} A_{ch,i} + l_{vv} A_v + l_{vs} A_s + l_{vp} A_p \quad (17)$$

$$\sigma_s = \sum_{i=1}^r l_{si} A_{ch,i} + l_{sv} A_s + l_{ss} A_s + l_{sp} A_p$$

$$p^i = \sum_{i=1}^r l_{pi} A_{ch,i} + l_{pv} A_v + l_{ps} A_s + l_{pp} A_p$$

где $A_{ch,i} = A_i/T$, $A_v = g_v/T$, $A_s = g_s/T$, $A_p = -\nabla \cdot \mathbf{v}/T$ – скалярные обобщенные термодинамические силы (температуру можно не включать в определение термодинамической силы, что видно из уравнения (16)); $l_{ij} = l_{ji}$; $l_{iv} = l_{vi}$; $l_{ip} = l_{pi}$; $l_{ch,j} = l_{j,ch}$; l_{vv} – соответствующие феноменологические коэффициенты, образующие симметричную положительно определенную матрицу. Таким образом, скорости химических реакций в твердой фазе, а также источники и стоки вакансий и внутренних поверхностей зависят от всевозможных скалярных термодинамических сил. Вязкая составляющая гидростатического давления также включает слагаемые различной физико-химической природы. Последнее из соотношений (17) представляет собой обобщенный закон внутреннего трения Ньютона, а второе учитывает, что источники и стоки вакансий могут быть связаны с химическими реакциями, внутренними поверхностями, с течением вещества. Если в число дополнительных параметров войдет тот, который характеризует поведение дислокаций, то в этих соотношениях появятся дополнительные слагаемые.

В частном случае одной химической реакции и равновесных вакансий для химического сродства имеем $A = -(g_1 v_1 m_1 + g_2 v_2 m_2)$. Тогда первое и последнее выражения (17) примут вид $\phi = kA - k_p \nabla \cdot \mathbf{v}$, $p^i = k_p A - k \nabla \cdot \mathbf{v}$, где учтена симметрия матрицы коэффициентов. Принимая во внимание тот факт, что химические потенциалы зависят от компонентов тензора деформаций, найдем, что подвижность среды может оказывать влияние на скорость реакции по различным каналам.

Для векторных процессов имеем

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_k &= \sum_{j=1}^r L_{kj} \mathbf{X}_j + L_{kv} \mathbf{X}_v + L_{ks} \mathbf{X}_s + L_{kT} \mathbf{X}_T \\ \mathbf{J}_v &= \sum_{k=1}^r L_{vk} \mathbf{X}_k + L_{vv} \mathbf{X}_v + L_{vs} \mathbf{X}_s + L_{vT} \mathbf{X}_T \\ \mathbf{J}_s &= \sum_{k=1}^r L_{sk} \mathbf{X}_k + L_{sv} \mathbf{X}_v + L_{ss} \mathbf{X}_s + L_{sT} \mathbf{X}_T \\ \mathbf{J}_T &= \sum_{k=1}^r L_{Tk} \mathbf{X}_k + L_{Tv} \mathbf{X}_v + L_{Ts} \mathbf{X}_s + L_{TT} \mathbf{X}_T \end{aligned} \quad (18)$$

где $\mathbf{X}_k = -\nabla(g_k/T)$, $\mathbf{X}_v = -\nabla(g_v/T)$, $\mathbf{X}_T = -\nabla T/T$ – кторные обобщенные термодинамические силы. Как и выше, матрица коэффициентов $L_{kj} = L_{jk}$, $L_{kv} = L_{vk}$, ... является положительно определенной.

Оставшееся слагаемое дает обобщенный закон Навье–Стокса для вязких сил:

$$S_{kl}^j = C_{kl\alpha\beta} e_{\alpha\beta}, e_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} \right)$$

ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ ДИФФУЗИЯ В КРИСТАЛЛАХ ПО МЕХАНИЗМУ ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ ПОСТОЯНСТВЕ НАПРЯЖЕНИЙ

При условиях $d\sigma_{ij}^e = 0$, $dT = 0$, $d\eta = 0$ уравнение Гиббса для энергии Гиббса $g = u - Ts - \rho^{-1} \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^e$ принимает вид

$$dg = \sum_{k=1}^n g_k dC_k - g_v dC_v \quad (19)$$

В силу аддитивности термодинамических параметров имеем

$$g = \sum_{k=1}^n g_k C_k - g_v C_v$$

где первое слагаемое представляет собой локальную удельную энергию Гиббса, какой бы она была при условии отсутствия вакансий.

Тогда соотношение $\sum_{k=1}^n C_k dg_k - C_v dg_v = 0$ будет представлять собой соотношение Гиббса–Дюгема для рассматриваемого случая.

По определению диффузионных потоков (18) имеем

$$\mathbf{J}_k = -\sum_{l=1}^n L_{kl} \nabla \left(\frac{g_l}{T} \right) + L_{kv} \nabla \left(\frac{g_v}{T} \right) \quad (20)$$

$$\mathbf{J}_v = -\sum_{l=1}^n L_{vl} \nabla \left(\frac{g_l}{T} \right) + L_{vv} \nabla \left(\frac{g_v}{T} \right)$$

откуда, учитывая (6), найдем

$$L_{vl} = \sum_{k=1}^n L_{kl}, \quad L_{vv} = \sum_{k=1}^n L_{kv}$$

Кроме того, $L_{vl} = L_{lv}$, $L_{kj} = L_{jk}$. Следовательно, для потока компонента k справедливо соотношение

$$\mathbf{J}_k = -\sum_{j=1}^n L_{kj} \nabla \left(\frac{g_j - g_v}{T} \right) \quad (21)$$

Определяя химические потенциалы компонентов обычным образом: $g_k = g_k^{cm} + RTm_k^{-1} \ln(C_k \gamma_k)$, а химические потенциалы вакансий как

$$g_v = RTm_{cp}^{-1} \ln(C_v \gamma_v)$$

$$\gamma_v = (C_v^{eq})^{-1} = \gamma_v(C_k, \sigma_{ij}^e, T, \eta)$$

далее можем использовать стандартный математический аппарат. Определение (22) отличается от обычно используемого, когда химические потенциалы вакансий рассчитываются для единицы объема. В принципе, для каждого сорта диффундирующих частиц можно определить свои вакансии, обладающие индивидуальными свойствами. При использовании сглаженного осредненного описания вакансий как дефекта массы вводится средняя молярная масса частиц m_{cp} , относящаяся к вакансиям.

Систему уравнений состояния в этом простейшем случае можно представить так:

$$dg_k = \sum_{k=1}^n \beta_l^{(k)} dC_k - \beta_v^{(k)} dC_v$$

$$dg_v = \sum_{k=1}^n \beta_v^{(k)} dC_k + \beta_v dC_v \quad (23)$$

где $\beta_l^{(k)} = \frac{RT}{m_k C_k} g_{kl}$, $\beta_v^{(k)} = \frac{RT}{m_{cp} C_v} (g_{vk} + 1)$,

$$\beta_v = \frac{RT}{m_{cp} C_v} g_{vv}, \quad g_{vv} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_v}{\partial \ln C_v}.$$

Итоговое соотношение для потока компонента k принимает вид

$$\mathbf{J}_k = -\rho \sum_{i=1}^n D_{ki} \nabla C_i \quad (24)$$

где

$$D_{ki} = \sum_{j=1}^n \frac{RL_{kj}}{m_j C_j \rho} f_{ji} \quad (25)$$

$$f_{ji} = g_{ji} + \frac{m_j}{m_{cp}} \frac{C_j}{C_v} (g_{vi} + 1)$$

обобщенные термодинамические множители, включающие молярную массу диффундирующих частиц; g_{ji} – обычные термодинамические множители:

$$g_{ji} = \delta_{ji} + \frac{C_j \partial \ln \gamma_i}{C_i \partial \ln C_i}; \quad g_{vi} - \text{термодинамические}$$

множители, относящиеся к взаимодействию вакансий и компонентов: $g_{vi} = \delta_{vi} + \frac{C_v \partial \ln \gamma_v}{C_i \partial \ln C_i}$.

Для потока вакансий справедливо равенство (6).

При условии $m_k \approx m_{cp}$, т.е. для случая, когда диффундирующие частицы имеют близкие размеры и массы, из этих равенств следуют все известные в литературе частные модели. Отличие заключается лишь в определении концентрации вакансий и, как следствие, в знаках в определении обобщенных термодинамических множителей.

Соотношения (23)–(25) являются лишь обобщением известных моделей теории многокомпонентной диффузии.

ДИФФУЗИЯ ПО ВАКАНСИОННОМУ МЕХАНИЗМУ В СРЕДЕ С БОЛЬШИМ ЧИСЛОМ ВНУТРЕННИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА

Пусть по-прежнему $dT = 0$, $d\sigma_{ij} = 0$. Но перенос массы происходит в среде, которую можно охарактеризовать двумя дополнительными параметрами – концентрацией вакансий C_v и удельной площадью внутренних поверхностей раздела η . Тогда, вводя в рассмотрение энергию Гиббса $g = u - Ts - \rho^{-1} \sigma_{ij}^e \epsilon_{ij}$, вместо (10) запишем

$$dg = \sum_{k=1}^n g_k dC_k - g_s d\eta - g_v dC_v$$

$$g_k = \left(\frac{\partial g}{\partial C_k} \right)_{\eta, C_v}, \quad g_s = - \left(\frac{\partial g}{\partial \eta} \right)_{C_k, C_v}$$

Уравнения баланса для двух дополнительных параметров имеют одинаковый вид. Но влияние их на массоперенос, как будет видно далее, различно. Учитывая в системе уравнений для потоков

$$\mathbf{J}_k = - \sum_{l=1}^n L_{kl} \nabla \left(\frac{g_l}{T} \right) + L_{ks} \nabla \left(\frac{g_s}{T} \right) + L_{kv} \nabla \left(\frac{g_v}{T} \right)$$

$$\mathbf{J}_s = - \sum_{l=1}^n L_{sl} \nabla \left(\frac{g_l}{T} \right) + L_{ss} \nabla \left(\frac{g_s}{T} \right) + L_{sv} \nabla \left(\frac{g_v}{T} \right) \quad (26)$$

$$\mathbf{J}_v = - \sum_{l=1}^n L_{vl} \nabla \left(\frac{g_l}{T} \right) + L_{vv} \nabla \left(\frac{g_v}{T} \right)$$

соотношения симметрии и баланс потоков (6),

$$\text{найдем: } L_{kj} = L_{ik}, L_{ks} = L_{sk}, L_{vj} = L_{jv} = \sum_{k=1}^n L_{kj},$$

$$L_{vs} = L_{sv} = \sum_{k=1}^n L_{ks}, L_{vv} = \sum_{k=1}^n L_{kv}. \text{ Это существ-}$$

ственно сокращает число независимых феноменологических коэффициентов и позволяет представить уравнение (26) в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_k &= -\sum_{j=1}^n \frac{L_{kj}}{T} \nabla (g_j - g_v) + \frac{L_{ks}}{T} \nabla g_s \\ \mathbf{J}_s &= -\sum_{k=1}^n \frac{L_{sk}}{T} \nabla (g_k - g_v) + \frac{L_{ss}}{T} \nabla g_s \\ \mathbf{J}_v &= \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \end{aligned} \quad (27)$$

При таком способе записи в системе из n компонентов и вакансий независимыми переменными выбраны компоненты и η . Поэтому в (27) величины $(g_j - g_v)$ и g_s будут зависеть от концентрации компонентов и площади внутренних поверхностей, т. е.

$$\nabla g_s = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial g_s}{\partial C_k} \right) \nabla C_k + \left(\frac{\partial g_s}{\partial \eta} \right) \nabla \eta \text{ и т. д.}$$

В принципе, можно выбрать в качестве независимых переменных $n - 1$ концентрацию, вакансии и дополнительный параметр. Результат будет таким же.

Используя введенные выше обозначения, систему уравнений состояния на основе уравнения Гиббса запишем следующим образом:

$$\begin{aligned} dg_k &= \sum_{l=1}^n \beta_l^{(k)} dC_k - \gamma_s^{(k)} d\eta - \beta_v^{(k)} dC_v \\ dg_s &= \sum_{k=1}^n \gamma_s^{(k)} dC_k + \Omega d\eta + \gamma_s^{(v)} dC_v \end{aligned} \quad (28)$$

$$dg_v = \sum_{k=1}^n \beta_v^{(k)} dC_k + \gamma_s^{(v)} + \beta_v dC_v$$

где

$$\begin{aligned} \gamma_s^{(k)} &= \left(\frac{\partial g_s}{\partial C_k} \right)_{T, \sigma, C_l, l \neq k, \eta} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial C_k \partial \eta} \right) = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta \partial C_k} \right) \\ &= - \left(\frac{\partial g_k}{\partial \eta} \right)_{T, \sigma, C_l} \end{aligned}$$

это изменение удельной поверхностной энергии при изменении концентрации k -го компонента;

$$\Omega = \left(\frac{\partial g_s}{\partial \eta} \right)_{T, \sigma, C_k} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} \right)_{T, \sigma, C_k}$$

это изменение энергии внутренних поверхностей при изменении их площади. Эти параметры, введенные в [1], имеют вполне ясный физический смысл. Еще один параметр:

$$\gamma_s^{(v)} = \left(\frac{\partial g_s}{\partial C_v} \right) = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial C_v \partial \eta} \right) = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta \partial C_v} \right) = \left(\frac{\partial g_v}{\partial \eta} \right)$$

характеризует изменение энергии внутренних поверхностей при изменении концентрации вакансий.

Следовательно, уравнения для потоков компонентов и поверхностей примут вид

$$\mathbf{J}_k = -\rho \sum_{l=1}^n D_{kl} \nabla C_l - \rho D_{ks} \nabla \eta \quad (29)$$

$$\mathbf{J}_s = -\sum_{l=1}^n D_{sl} \nabla C_l - D_{ss} \nabla \eta$$

$$D_{kl} = \sum_{j=1}^n \frac{L_{kj} R}{\rho m_j C_j} f_{jl} - \frac{L_{ks} \gamma_s^{(l)}}{T \rho}$$

$$D_{ks} = -\frac{1}{T \rho} \left[\sum_{j=1}^n L_{kj} (\gamma_s^{(l)} + \gamma_s^{(v)}) + L_{ks} \Omega \right] \quad (30)$$

$$D_{sl} = \sum_{k=1}^n \frac{L_{sk} R}{m_k C_k} f_{kl} - \frac{L_{ss} \gamma_s^{(l)}}{T}$$

$$D_{ss} = -\frac{1}{T} \left[\sum_{k=1}^n L_{sk} (\gamma_s^{(k)} + \gamma_s^{(v)}) + L_{ss} \Omega \right]$$

Полученные формулы для коэффициентов диффузии отличаются от формул, найденных в [1, 2] для случая диффузии по механизму внедрения, не только тем, что содержат обобщенные термодинамические множители. Коэффициенты диффузии по границам и коэффициенты миграции границ раздела вследствие их собственной кривизны (или вследствие наличия градиента их удельной площади) зависят от энергии, переносимой компонентами и осредненной энергии, связанной с переносом вакансий. Как и в [1–3], матрица коэффициентов диффузии в общем случае может быть несимметричной.

ДИФFUЗИЯ И НАПРЯЖЕНИЯ

При условии постоянства температуры для рассматриваемой сложной термодинамической системы уравнение Гиббса для энергии Гиббса имеет вид

$$dg = -\rho^{-1}\epsilon_{ij}d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n g_k dC_k - g_s d\eta - g_v dC_v \quad (31)$$

Следовательно, компоненты тензора деформаций, химические потенциалы компонентов и вакансий и удельная поверхностная энергия зависят от переменных $\sigma_{ij}^e, C_k, \eta, C_v$.

Представляя $\epsilon_{ij}, g_k, g_s, g_v$ в виде полных дифференциалов, запишем систему уравнений состояния, аналогичную (28):

$$dg_k = \sum_{l=1}^n \beta_l^{(k)} dC_k - \gamma_s^{(k)} d\eta - \beta_v^{(k)} dC_v - \rho^{-1} \alpha_{ij}^{(k)} d\sigma_{ij}^e$$

$$dg_s = \sum_{k=1}^n \gamma_s^{(k)} dC_k + \Omega d\eta + \gamma_s^{(v)} dC_v + \rho^{-1} \alpha_{ij}^{(s)} d\sigma_{ij}^e \quad (32)$$

$$dg_v = \sum_{k=1}^n \beta_v^{(k)} dC_k + \gamma_s^{(v)} d\eta + \beta_v dC_v + \rho^{-1} \alpha_{ij}^{(v)} d\sigma_{ij}^e$$

$$d\epsilon_{ij} = \sum_{k=1}^n \alpha_{ij}^{(k)} dC_k + \alpha_{ij}^{(s)} d\eta + \alpha_{ij}^{(v)} dC_v + s_{ij\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta}^e$$

где $s_{ij\alpha\beta}$ – обычные коэффициенты упругой податливости, образующие тензор четвертого ранга; $\alpha_{ij}^{(k)}$ – коэффициенты концентрационного расширения или коэффициенты дилатации кристаллической решетки, если речь идет о кристаллах:

$$\alpha_{ij}^{(k)} = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial C_k} \right) = -\rho \left(\frac{\partial^2 g}{\partial C_k \partial \sigma_{ij}^e} \right) = -\rho \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \sigma_{ij}^e \partial C_k} \right)$$

$$= -\rho \left(\frac{\partial g_k}{\partial \sigma_{ij}^e} \right);$$

коэффициенты $\alpha_{ij}^{(s)}$ отражают изменение компонентов тензора деформаций при варьировании площади внутренних поверхностей или изменение удельной поверхностной энергии при варьировании компонентов тензора упругих напряжений [1–3]:

$$\alpha_{ij}^{(s)} = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial \eta} \right) = -\rho \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta \partial \sigma_{ij}^e} \right)$$

$$= -\rho \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \sigma_{ij}^e \partial \eta} \right) = \rho \left(\frac{\partial g_s}{\partial \sigma_{ij}^e} \right)$$

Вновь введенные коэффициенты $\alpha_{ij}^{(v)}$ также имеют термодинамическое определение:

$$\alpha_{ij}^{(v)} = \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial C_v} \right) = -\rho \left(\frac{\partial^2 g}{\partial C_v \partial \sigma_{ij}^e} \right)$$

$$= -\rho \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \sigma_{ij}^e \partial C_v} \right) = \rho \left(\frac{\partial g_v}{\partial \sigma_{ij}^e} \right)$$

Уравнения для потоков компонентов, поверхностей и вакансий имеют прежний вид (26), так как в соответствии с термодинамикой векторные процессы могут быть вызваны только силами векторной природы. Но, учитывая уравнения состояния, найдем, что итоговые уравнения для потоков будут содержать слагаемые трех типов: пропорциональные градиентам концентраций, градиенту удельной площади внутренних поверхностей и градиентам компонента тензора упругих напряжений:

$$\mathbf{J}_k = -\rho \sum_{l=1}^n D_{kl} \nabla C_l - \rho D_{ks} \nabla \eta + B_{lm}^{(k)} \nabla \sigma_{lm}^e \quad (33)$$

$$\mathbf{J}_s = -\sum_{l=1}^n D_{sl} \nabla C_l - D_{ss} \nabla \eta + B_{ij}^{(s)} \nabla \sigma_{ij}^e$$

где коэффициенты переноса масс под действием напряжений и коэффициенты миграции поверхностей под действием напряжений, как и в [3], не новые коэффициенты, а вычисляются из введенных выше. В отличие от аналогичных коэффициентов для случая диффузии по механизму внедрения найденные здесь коэффициенты переноса зависят от коэффициентов дилатации кристаллической решетки, связанных с наличием вакансий:

$$B_{lm}^{(k)} = \sum_{j=1}^n \frac{L_{kj}}{T\rho} (\alpha_{lm}^{(j)} + \alpha_{lm}^{(v)}) + \frac{L_{ks}}{T\rho} \alpha_{lm}^{(s)} \quad (34)$$

$$B_{ij}^{(s)} = \sum_{k=1}^n \frac{L_{sk}}{T\rho} (\alpha_{ij}^{(k)} + \alpha_{ij}^{(v)}) + \frac{L_{ss}}{T\rho} \alpha_{ij}^{(s)}$$

Если среда изотропная, какой по праву можно считать поликристаллическое тело, то имеем

$$\alpha_{ij}^{(k)} = 3\alpha_k \delta_{ij}, \quad \alpha_{ij}^{(s)} = 3\alpha_s \delta_{ij}, \quad \alpha_{ij}^{(v)} = 3\alpha_v \delta_{ij}$$

где $\alpha_k, \alpha_s, \alpha_v$ – линейные коэффициенты концентрационного и структурного “расширения”. Следовательно, вместо (34) имеем

$$B_{ij}^{(k)} = \left[\sum_{l=1}^n \frac{3L_{kl}}{T\rho} (\alpha_l + \alpha_v) + \frac{3L_{ks}}{T\rho} \alpha_s \right] \delta_{ij}$$

$$B_{ij}^{(s)} = \left[\sum_{k=1}^n \frac{3L_{sk}}{T\rho} (\alpha_k + \alpha_v) + \frac{3L_{ss}}{T\rho} \alpha_s \right] \delta_{ij} \quad (35)$$

При описании диффузии по вакансионному механизму, как правило, принимают, что перекрестными диффузионными потоками по сравнению с диагональными можно пренебречь, полагая $L_{ij} = L_{ji} \ll L_{kk}$. Это приближение обосновывается в термодинамике [5, 6] и позволяет упростить некоторые из коэффициентов и в рассматриваемом случае:

$$D_{kl} = \frac{L_{kk}R}{\rho m_k C_k} f_{kl} - \frac{L_{ks}}{T\rho} \gamma_s^{(l)} \equiv D_k^0 f_{kl} - \frac{L_{ks}}{T\rho} \gamma_s^{(l)}$$

$$D_{ks} = - \left[\frac{L_{kk}}{T\rho} (\gamma_s^{(k)} + \gamma_s^{(v)}) + \frac{L_{ks}}{T\rho} \Omega \right] \quad (36)$$

$$B_{ij}^{(k)} = \left[\frac{3L_{kk}}{T\rho} (\alpha_k + \alpha_v) + \frac{3L_{sk}}{T\rho} \alpha_s \right] \delta_{ij} \equiv B_k \delta_{ij}$$

Остальные коэффициенты переноса остаются без изменения. Корреляция с вакансиями (или перекрестные потоки, связанные с наличием градиента концентрации вакансий, превышающей равновесную концентрацию) учитывается через обобщенные термодинамические множители f_{kl} .

САМОДИФФУЗИЯ

Пусть термодинамическая система состоит из атомов одного сорта и вакансий, которые могут перемещаться как в объеме, так и по внутренним границам раздела. В этом случае нам потребуется всего одно уравнение для потока массы (или потока вакансий) и уравнение для потока поверхностей

$$\mathbf{J}_1 = -\rho D_{11} \nabla C_1 - \rho D_{1s} \nabla \eta + B_1 \nabla \sigma_{kk}^e$$

$$\mathbf{J}_s = -D_{s1} \nabla C_1 - D_{ss} \nabla \eta + B_s \nabla \sigma_{kk}^e \quad (37)$$

где

$$D_{11} = \frac{L_{11} R f_{11}}{\rho m_1 C_1} - \frac{L_{1s}}{T\rho} \gamma_s^{(1)}$$

$$D_{1s} = - \frac{1}{T\rho} \left[L_{11} (\gamma_s^{(1)} + \gamma_s^{(v)}) + L_{1s} \Omega \right]$$

$$D_{s1} = \frac{L_{s1} R f_{11}}{m_1 C_1} - \frac{L_{ss}}{T} \gamma_s^{(1)} \quad (38)$$

$$D_{ss} = - \frac{1}{T} \left[L_{s1} (\gamma_s^{(1)} + \gamma_s^{(v)}) + L_{ss} \Omega \right]$$

$$B_1 = \frac{3}{T\rho} \left[L_{11} (\alpha_1 + \alpha_v) + L_{1s} \alpha_s \right]$$

$$B_s = \frac{3}{T\rho} \left[L_{s1} (\alpha_1 + \alpha_v) + L_{ss} \alpha_s \right]$$

Среди шести коэффициентов переноса не все независимые.

Так, если имеется одиночный кристалл, не содержащий внутренних поверхностей раздела, и вакансии находятся в равновесии, то $\mathbf{J}_1 = -\rho D_1^0 \nabla C_1$, где D_1^0 – коэффициент самодиффузии в условиях равновесности вакансий. Следовательно, находим

$$L_{11} = \frac{D_1^0 C_1 m_1 \rho}{R} \quad (39)$$

Если вакансии неравновесны, то $\mathbf{J}_1 = -\rho D_{11}^0 f_{11} \nabla C_1$. Полагая, что коэффициент диффузии по границам зерен в поликристалле D_{1s} известен и известен также коэффициент миграции границ под действием градиента концентраций D_{s1} (эти величины могут быть определены экспериментально на основе известных представлений), найдем феноменологические коэффициенты $L_{1s} = L_{s1}$:

$$L_{1s} = - \frac{T\rho}{\Omega} \left[\frac{D_1^0 C_1 m_1}{RT} (\gamma_s^{(1)} + \gamma_s^{(v)}) + D_{1s} \right] \quad (40)$$

Используя (39) и (40), определим коэффициент объемной диффузии

$$D_{11} = D_1^0 f_{11} + \frac{\gamma_s^{(1)}}{\Omega} D_{1s} \left[\frac{D_1^0 C_1 m_1}{D_{1s} RT} (\gamma_s^{(1)} + \gamma_s^{(v)}) + 1 \right] \quad (41)$$

Следовательно, коэффициент объемной диффузии в поликристаллической системе отличен от коэффициента объемной диффузии в одиночном кристалле и зависит от соотношения двух энергетических параметров – изменения удельной поверхностной энергии вследствие диффузии компонента и изменения поверхностной энергии вследствие изменения кривизны поверхности. Для поликристаллов с большим размером зерен этот эффект будет мало заметен и не учитывается в реальных исследованиях, что корректно, если $\gamma_s^{(1)}/\Omega \ll 1$. В материалах с большим числом внутренних поверхностей этот эффект должен быть ощутимым и должен учитываться при интерпретации экспериментальных данных.

Теперь последовательно можем определить оставшиеся коэффициенты. Используя фено-

менологический коэффициент L_{ss} , который следует из выражения для D_{s1}

$$L_{ss} = -\frac{T}{\gamma_s^{(1)}} \left\{ \frac{f_{11}\rho}{\Omega} \left[D_1^0 (\gamma_s^{(1)} + \gamma_s^{(v)}) + \frac{RTD_{1s}}{m_1 C_1} \right] + D_{s1} \right\}$$

и (40), найдем сначала коэффициент D_{ss} , а затем коэффициенты переноса под действием напряжений:

$$D_{ss} = \frac{\Omega}{\gamma_s^{(1)}} D_{s1} + D_{1s} \left[(\gamma_s^{(1)} + \gamma_s^{(v)}) \frac{\rho}{\Omega} + \frac{RT}{m_1 C_1} \frac{f_{11}\rho}{\gamma_s^{(1)}} \right] + D_1^0 (\gamma_s^{(1)} + \gamma_s^{(v)}) \left[\frac{f_{11}\rho}{\gamma_s^{(1)}} + \frac{C_1 m_1}{RT} \frac{\rho}{\Omega} (\gamma_s^{(1)} + \gamma_s^{(v)}) \right] \quad (42)$$

$$B_1 = 3(\alpha_1 + \alpha_v) \frac{D_1^0 C_1 m_1}{RT} - \frac{3\alpha_s}{\Omega} D_{1s} \left[\frac{D_1^0 C_1 m_1}{D_{1s} RT} (\gamma_s^{(1)} + \gamma_s^{(v)}) + 1 \right] \quad (43)$$

$$B_s = -3 \left\{ D_{1s} \left(\frac{\alpha_1 + \alpha_v}{\Omega} + \frac{\alpha_s}{\gamma_s^{(1)}} \frac{f_{11}}{\Omega} \frac{RT}{m_1 C_1} \right) + \frac{\alpha_s}{\rho \gamma_s^{(1)}} D_{s1} + D_1^0 \frac{\gamma_s^{(1)} + \gamma_s^{(v)}}{\Omega} \right\} \times \left[\frac{(\alpha_1 + \alpha_v) C_1 m_1}{RT} + \frac{\alpha_s}{\gamma_s^{(1)}} f_{11} \right] \quad (44)$$

Таким образом, из шести коэффициентов переноса независимы всего три – D_1^0 , D_{1s} , D_{s1} . Остальные могут быть рассчитаны или определены экспериментально на основе представлений о структуре кристалла и границ раздела.

Из представленных в данном разделе формул следует, что, если тело (среда) состоит из частиц малых размеров, так что можно принять $\nabla\eta = 0$ (это соответствует равномерному распределению площади внутренних границ раздела), то мы более не можем говорить о коэффициентах диффузии в объеме и по границам зерен. В этом случае следует говорить о некоторых эффективных коэффициентах диффузии и эффективных коэффициентах переноса под действием напряжений. Формулы (41) и (43) можно представить в виде

$$D_{11} = D_{\text{eff}} = D_1^0 f_{11} + \delta \frac{\gamma_s^{(1)}}{\Omega} D_{1s}$$

$$B_1 = B_{\text{eff}} = 3(\alpha_1 + \alpha_v) \frac{D_1^0 C_1 m_1}{RT} - \delta \frac{3\alpha_s}{\Omega} D_{1s} \equiv B_1^0 - \delta \frac{3\alpha_s}{\Omega} D_{1s}$$

где $\delta = \frac{D_1^0 C_1 m_1}{D_{1s} RT} (\gamma_s^{(1)} + \gamma_s^{(v)}) + 1$. По определению $\Omega \geq 0$, причем $\Omega \sim r^2$. Так как $D_1^0/D_{1s} \ll 1$, стоит ожидать, что δ – положительная величина порядка 1. Следовательно, если $\gamma_s^{(1)} > 0, D_{1s} > 0$ (r – средний размер “частиц”, составляющих систему), то эффективный коэффициент диффузии резко возрастает при уменьшении r . В зависимости от величин $\gamma_s^{(1)}$ и δ эффективный коэффициент диффузии принципиально может быть как меньше коэффициента поверхностной диффузии, так и больше него. Характер изменения эффективного коэффициента переноса под действием напряжений может быть различным в зависимости от знака коэффициента α_s , что, по-видимому, зависит от структуры поверхностей раздела. Если

$$\left| \frac{RT}{C_1 m_1 \Omega} \frac{\alpha_s}{\alpha_1 + \alpha_v} \frac{D_{1s}}{D_1^0} \right| > 1$$

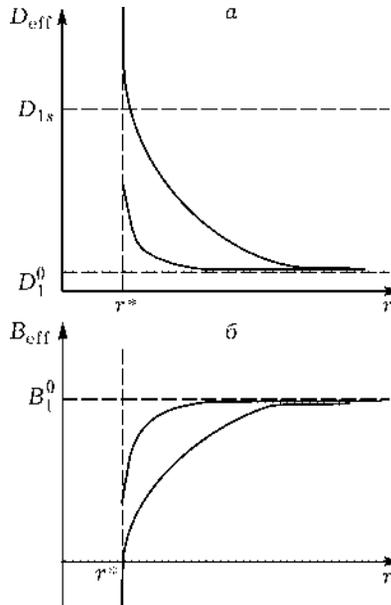


Рис. 1. Возможное качественное изменение эффективных коэффициентов переноса, следующее из анализа формул (41) (а) и (43) (б). r^* – минимально возможный размер “частиц”, из которых состоит система.

коэффициент B_1 меняет знак. Возможное качественное поведение эффективных коэффициентов переноса в зависимости от размера частиц, составляющих систему, показано на рис. 1, а, б.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе продемонстрированы возможности термодинамики необратимых процессов применительно к моделированию химических превращений и диффузии в твердых структурно неоднородных средах. Проанализированы соотношения для потоков массы в средах, содержащих большое число внутренних поверхностей; выведены соотношения, связывающие различные коэффициенты переноса для диффузии по механизму замещения с учетом напряжений, сопровождающих диффузию. Соотношения для потоков массы содержат параметры, которые имеют ясный физический смысл и могут быть определены из эксперимента, например, на основе теории внутреннего трения. В общем случае модель среды, предложенная в [1–3] и развиваемая в настоящей работе, может быть использована для описания механического поведения структурно неоднородных

сред, включая материалы с наноструктурой, процессов ползучести. В рамках термодинамики необратимых процессов можно осуществлять оценки изменения макроскопических свойств среды при изменении дополнительных параметров, характеризующих структуру [3]. Эти вопросы требуют специального обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-02-16955).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 А. Г. Князева, *Химия в интересах устойчивого развития*, 10, 4 (2002) 103.
- 2 А. Г. Князева, *ПМТФ*, 44, 3 (2003) 85.
- 3 А. Г. Князева, *Физ. мезомеханика*, 6, 5 (2003) 11.
- 4 G. D. C. Kuiken, *Thermodynamics of Irreversible Processes. Application to Diffusion and Rheology*, J. Wiley&Sons, Chichester, 1994, 225 p.
- 5 Б. С. Бокштейн, *Диффузия в металлах*, Металлургия, Москва, 1978, 248 с.
- 6 К. П. Гуров, Б. А. Карташкин, Ю. Э. Угасте, *Взаимная диффузия в многофазных металлических системах*, Наука, Москва, 1981, 295 с.
- 7 Б. Я. Любов, *Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах*, Наука, Москва, 1981, 295 с.
- 8 Я. Е. Гегузин, *Диффузионная зона*, Наука, Москва, 1979, 343 с.
- 9 В. С. Еремеев, *Диффузия и напряжения*, Энергоатомиздат, Москва, 1984, 182 с.
- 10 В. С. Постников, *Внутреннее трение в металлах*, Металлургия, Москва, 1969, 332 с.
- 11 А. А. Вакуленко, А. В. Проскура, *МТТ*, 2 (1977) 133.