

УДК 531+541+539

ПЕРЕКРЕСТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТВЕРДЫХ СРЕДАХ С ДИФФУЗИЕЙ

А. Г. Князева

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск

На основе термодинамики необратимых процессов проанализированы возможные перекрестные эффекты при изотермической диффузии в твердом теле, имеющем внутренние поверхности. Получены выражения для потоков компонентов и потоков введенного термодинамического параметра — площади внутренних поверхностей раздела, приходящейся на единицу объема или массы. Проведен анализ этих соотношений и соотношений, связывающих напряжения и деформации, в различных случаях. При выводе определяющих соотношений предполагалось, что диффузия происходит по механизму внедрения.

Ключевые слова: твердые тела, диффузия, поверхности раздела.

Введение. Существует достаточно большое количество работ, посвященных моделированию диффузии в твердых телах с учетом ее различных механизмов в разных средах. В настоящее время выделяются два основных механизма диффузии в кристаллах: диффузия по вакансионному механизму, когда атомы в кристаллах перемещаются только по вакантным узлам кристаллической решетки, и диффузия по механизму внедрения, когда атомы перемещаются только по междоузлиям и наличие или отсутствие вакансий не имеет большого значения.

Известные в литературе модели построены для идеализированных ситуаций, не учитывающих перекрестные эффекты, типичные для твердых тел, или учитывающие малые деформации в диффузионной зоне. Например, в [1] твердофазная диффузия в кристаллах по вакансионному механизму и по механизму внедрения анализируется для изотропной несжимаемой среды с учетом напряжений и малых деформаций; многочисленные частные модели диффузии в средах, содержащих структурные неоднородности, представлены в [2, 3]; предприняты попытки описания диффузии с точки зрения механики сплошной среды [4]. В большинстве таких работ не рассматриваются проблемы получения новых материалов и их обработки, поскольку в них не учитываются реально наблюдаемые эффекты. В частности, это относится к диффузии в средах, имеющих внутренние поверхности раздела — поверхности раздела зерен и фаз. В известных моделях граничной диффузии, основанных на модели Фишера [5], рассматривается отдельная граница. Поэтому они не описывают многокомпонентную диффузию и диффузию в средах с наноструктурой. Для определения свойств таких сред и физико-химических процессов в них (как правило, неравновесных) требуется другой способ описания.

В настоящей работе для построения модели структурно-неоднородной среды с диффузией используются положения термодинамики необратимых процессов [6] и вводится новый обобщенный термодинамический параметр f_s — площадь внутренних поверхностей раздела, приходящаяся на единицу объема или массы. Введение новых переменных,

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований молодых ученых — докторов наук (код проекта 00-15-99278).

как известно, позволяет использовать для описания неравновесных процессов аппарат современной механики сплошных сред, т. е. аппарат континуальной термомеханики. Среди известных термодинамических теорий наиболее обоснованной с физической точки зрения является локально-равновесная, допускающая обобщения при рассмотрении “тонких” физических эффектов в простых средах и анализе процессов в структурно-неоднородных средах наиболее простым способом.

Описание диффузии по механизму внедрения, характерному, например, для диффузии в металлах примесей из газовой фазы, аналогично ее описанию в гидродинамике. Построение модели твердофазной диффузии в рамках механики сплошной среды позволяет учесть многие эффекты, наблюдаемые в твердых телах экспериментально. Диффузия по вакансионному механизму в рамках механики сплошной среды требует отдельного анализа.

Заметим, что при температурах, немного меньших температуры плавления, различие между двумя механизмами диффузии практически отсутствует, в этом случае необходимо перейти к гидродинамической модели.

1. Общие соотношения. Понятие о перекрестных эффектах. Рассмотрим многокомпонентную термодинамическую систему, содержащую внутренние поверхности раздела. В этом случае локальная внутренняя энергия системы u является функцией локальной энтропии s , компонент тензора деформаций ε_{ij} , массовых концентраций химически реагирующих и диффундирующих компонентов C_k , $k = 1, 2, \dots, n$ и нового параметра f_s :

$$u = u(s, \varepsilon_{ij}, C_k, f_s).$$

Уравнение Гиббса для такой системы имеет вид

$$du = T ds + \sigma_{ij}^e \rho^{-1} d\varepsilon_{ij} + \sum_{k=1}^n g_k dC_k - g_f df_s, \quad (1)$$

где T — температура; σ_{ij}^e — компоненты тензора напряжений, вычисляемые по упругим деформациям; g_k — химические потенциалы компонентов; g_f — энергия внутренних поверхностей, рассчитанная на единицу массы или объема (в зависимости от определения параметра f_s).

Используя энергию Гиббса $g = u - \rho^{-1} \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^e - Ts$, запишем (1) в виде

$$dg = -s dT - \varepsilon_{ij} \rho^{-1} d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n g_k dC_k - g_f df_s. \quad (2)$$

Эта форма уравнения Гиббса более удобна для описания процессов, протекающих в условиях $T = \text{const}$, $\sigma_{ij}^e = \text{const}$. В общем случае параметры s , ε_{ij} , g_k , g_f являются функциями переменных T , σ_{ij}^e , C_k , f_s , как и потенциал g . Следовательно, можно записать систему уравнений в полных дифференциалах

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right) dT + \sum_{(i,j)} \left(\frac{\partial s}{\partial \sigma_{ij}^e} \right) d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial s}{\partial C_k} \right) dC_k + \left(\frac{\partial s}{\partial f_s} \right) df_s; \quad (3)$$

$$d\varepsilon_{ij} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T} \right) dT + \sum_{(\alpha,\beta)} \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \sigma_{\alpha\beta}^e} \right) d\sigma_{\alpha\beta}^e + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial C_k} \right) dC_k + \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial f_s} \right) df_s; \quad (4)$$

$$dg_k = \left(\frac{\partial g_k}{\partial T} \right) dT + \sum_{(i,j)} \left(\frac{\partial g_k}{\partial \sigma_{ij}^e} \right) d\sigma_{ij}^e + \sum_{m=1}^n \left(\frac{\partial g_k}{\partial C_m} \right) dC_m + \left(\frac{\partial g_k}{\partial f_s} \right) df_s; \quad (5)$$

$$dg_f = \left(\frac{\partial g_f}{\partial T}\right) dT + \sum_{(i,j)} \left(\frac{\partial g_f}{\partial \sigma_{ij}^e}\right) d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial g_f}{\partial C_k}\right) dC_k + \left(\frac{\partial g_f}{\partial f_s}\right) df_s, \quad (6)$$

где частные производные по термодинамическим переменным берутся при постоянстве остальных величин. В этих уравнениях учтены все прямые процессы и перекрестные эффекты, наблюдаемые в сложных средах. Так, коэффициент при дифференциале температуры в (3) включает теплоемкость при постоянном напряжении:

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

а из уравнения (4) при $dT = 0$, $dC_k = 0$, $df_s = 0$ следует закон Гука в дифференциальной форме

$$d\varepsilon_{ij} = s_{ij\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta}^e, \quad (7)$$

где

$$s_{ij\alpha\beta} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \sigma_{\alpha\beta}^e}\right)_{T, C_k, f_s} = -\rho \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \sigma_{ij}^e \partial \sigma_{\alpha\beta}^e}\right)_{T, C_k, f_s} -$$

коэффициенты упругой податливости, образующие тензор четвертого ранга. Если температура не является постоянной, то из (4) получим соотношения Дюамеля — Неймана для анизотропной среды

$$d\varepsilon_{ij} = s_{ij\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta}^e + \alpha_{ij}^{(T)} dT,$$

где

$$\alpha_{ij}^{(T)} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T}\right)_{C_k, f_s, \hat{\sigma}} = -\rho \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial \sigma_{ij}^e}\right)_{C_k, f_s} -$$

линейные коэффициенты теплового расширения, образующие в общем случае тензор второго ранга. Из (2)–(4) следует, что изменение компонент тензора деформаций при изменении температуры описывается теми же коэффициентами, что и изменение энтропии при изменении компонент тензора напряжений:

$$\alpha_{ij}^{(T)} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T}\right)_{C_k, f_s, \hat{\sigma}} = \rho \left(\frac{\partial s}{\partial \sigma_{ij}^e}\right)_{C_k, f_s, T}. \quad (8)$$

Эти коэффициенты описывают известный перекрестный эффект, наблюдаемый при нагреве (назовем его прямым эффектом) и деформировании (обратный эффект) твердых тел.

Аналогично, если наблюдается изменение химического потенциала компонента k при изменении компонент тензора напряжений, то должен наблюдаться и обратный эффект — изменение компонент тензора деформаций при изменении концентрации этого компонента (в результате диффузии или физико-химического превращения):

$$\alpha_{ij}^{(k)} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial C_k}\right)_{T, f_s, C_l, l \neq k, \hat{\sigma}} = -\rho \left(\frac{\partial g_k}{\partial \sigma_{ij}^e}\right)_{T, f_s, C_l}. \quad (9)$$

Уравнения типа (4) известны в термодинамике как обобщенные линеаризованные неравновесные уравнения состояния, а уравнения типа (8), (9) — как соотношения Максвелла. Для того чтобы линейные определяющие соотношения (3)–(6) выполнялись, достаточно, чтобы приращение энергии Гиббса относительно состояния равновесия представляло собой выражение с квадратичными приращениями переменных T , σ_{ij}^e , C_k , f_s . Так

как частные производные в (7)–(9) берутся по локальным термодинамическим переменным, которые являются функциями независимых координат x_i и времени t , то вынесение плотности из-под знака производной математически оправдано.

2. Вывод соотношений для необратимых потоков. Выпишем ряд соотношений, которые потребуются в дальнейшем.

Полная система уравнений механики сплошной многокомпонентной среды, в которой объемная диффузия в твердой фазе происходит по механизму внедрения, может быть представлена в форме [6–9]

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0; \quad (10)$$

$$\rho \frac{dC_k}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \sigma_k; \quad (11)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \nabla \cdot \hat{\sigma} + \rho \mathbf{F} \equiv \nabla \cdot \hat{\sigma} + \rho \sum_{k=1}^n C_k \mathbf{F}_k; \quad (12)$$

$$\rho \frac{du}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T + \hat{\sigma} : \nabla \mathbf{v} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k, \quad (13)$$

где $C_k = \rho_k/\rho$, ρ_k — парциальные плотности компонентов; $\mathbf{J}_k = \rho_k(\mathbf{v}_k - \mathbf{v})$ и σ_k — диффузионный массовый поток и сумма источников и стоков для компонента k ; \mathbf{v} — скорость движения центра масс, определяемая уравнением

$$\rho \mathbf{v} = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k,$$

\mathbf{J}_T — плотность потока тепла (его кондуктивная часть); \mathbf{F}_k — составляющая вектора внешних массовых сил, действующая на компонент k ; $\nabla \cdot \mathbf{v} = \text{div } \mathbf{v}$. При необходимости к системе уравнений (10)–(13) добавляют уравнения баланса момента импульса и уравнение баланса заряда. Кроме того, система уравнений (10)–(13) должна быть дополнена соотношениями, связывающими необратимые потоки с вызывающими их обобщенными термодинамическими силами, и уравнением баланса для нового параметра в форме

$$\frac{df_s}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_f = \sigma_f, \quad (14)$$

где \mathbf{J}_f — “диффузионный” поток; σ_f описывает зарождение и накопление внутренних поверхностей. Как известно, линейные соотношения для потоков позволяет найти уравнение баланса энтропии при условии неотрицательности производства энтропии. Для того чтобы построить это уравнение, запишем уравнение Гиббса (1) в форме

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} - \frac{\sigma_{ij}^e}{\rho T} \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} - \sum_{k=1}^n \frac{g_k}{T} \frac{dC_k}{dt} + \frac{g_f}{T} \frac{df_s}{dt} \quad (15)$$

и используем уравнения (11) и (13). При записи (1), (15) учтено, что в (1)–(6) входят компоненты тензора напряжений, вызывающие только “упругие” деформации, которые по определению [8] связаны с компонентами тензора напряжений линейными соотношениями вида (4). Для описания процессов необратимого деформирования требуется ввести дополнительные термодинамические параметры, что в данной работе сделано с использованием переменных C_k , f_s и др. В то же время в (12), (13) входит полный тензор напряжений. В термодинамике выражения для неупругих составляющих компонент этого тензора получаются так же, как выражения для необратимых потоков. Поэтому составляющие тензора

деформаций, определяемые соотношениями (4), логично назвать обратимыми, а составляющие, которые получаются на основе (15) при условии неотрицательности производства энтропии, — необратимыми. Такое разделение условно, так как деформации, вызванные необратимыми процессами, скорее являются необратимыми, даже если связаны с напряжениями линейными соотношениями. В известных дислокационных теориях пластичности линейными соотношениями с напряжениями связаны, например, деформации, вызванные зарождением и размножением дислокаций.

Полный тензор $\hat{\sigma}$ представим в виде суммы шаровой и девиаторной частей:

$$\hat{\sigma} = -p\hat{\delta} + \hat{s} \quad (16)$$

($\hat{\delta}$ — единичный тензор; $p = -\sigma_{kk}/3$; $s_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma_{kk}/3$), а давление и девиатор — в форме

$$p = p^e + p^i, \quad \hat{s} = \hat{s}^e + \hat{s}^i. \quad (17)$$

Здесь индексы e и i соответствуют упругому и необратимому процессам. Тогда, используя (16), (17), из (11), (13) и (15) для производства энтропии получим выражение

$$\begin{aligned} \sigma_s = & -\mathbf{J}_T \cdot \left(\frac{\nabla T}{T^2} \right) - \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \left(\nabla \left(\frac{g_k}{T} \right) - \frac{\mathbf{F}_k}{T} \right) - J_f \cdot \nabla \left(\frac{g_f}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \varphi_i A_i - \\ & - \frac{1}{T} g_f \sigma_f - \frac{p^i}{T} \nabla \cdot \mathbf{v} + \frac{1}{T} \hat{s}^i \cdot \cdot \nabla \mathbf{v} + \frac{1}{T} \left[\hat{s}^e \cdot \cdot \nabla \mathbf{v} - \hat{s}^e \cdot \cdot \frac{d}{dt} \hat{\varepsilon} \right] \geq 0, \quad (18) \end{aligned}$$

где $A_i = - \sum_{k=1}^n g_k m_k \nu_{ki}$ — сродство i -й химической реакции; m_k — молярная масса компонента k ; ν_{ki} — стехиометрический коэффициент компонента k в реакции i ; последнее слагаемое, заключенное в квадратные скобки, отлично от нуля только при несимметричном тензоре скоростей деформаций. Для того чтобы соотношение (18) выполнялось, достаточно выполнения линейных соотношений между потоками и вызывающими их обобщенными термодинамическими силами, описываемыми тензорными величинами одинаковой структуры. Например, если $\sigma_f = 0$, $\sigma_k = 0$, то имеем

$$p^i = -\varkappa \nabla \cdot \mathbf{v}; \quad (19)$$

$$\hat{s} = C_{ij\alpha\beta} \nabla \mathbf{v}. \quad (20)$$

Соотношение (19) представляет собой закон вязкости Ньютона, (20) — обобщенный закон Навье — Стокса. Среды, удовлетворяющие этим соотношениям, называются вязкими [8].

Из (4), (19), (21) следует, что существуют необратимые механические процессы трех типов: 1) процессы, описываемые соотношениями типа (19), (20) и обусловленные вязкостью среды; 2) процессы, вызванные необратимыми процессами различной физико-химической природы (в этом случае компоненты тензоров напряжений и деформаций связаны линейными соотношениями вида (4)); 3) процессы, возникающие вследствие несимметричности тензора деформаций и соответствующие производству энтропии в квадратных скобках в (18). Заметим, что если источники и стоки для компонентов и нового термодинамического параметра отличны от нуля, то в соотношении (19) они присутствуют со своими временами релаксации (характерными временами превращения). Например,

$$p^i = -\varkappa \nabla \cdot \mathbf{v} - \sum_{j=1}^r L_j \frac{A_j}{T} - M \frac{g_f}{T},$$

где L_j , M — феноменологические коэффициенты. Аналогично записывается выражение для скорости реакций.

По-видимому, перенос тепла, массы, физико-химические превращения, зарождение и размножение различного рода дефектов и другие необратимые процессы, описываемые соотношениями (4) и (19), приводят к явлениям, которые в механике деформируемого твердого тела относят к пластическим и для описания которых существует большое количество разнообразных теорий.

Далее рассматриваются собственно необратимые процессы переноса диффузионного типа.

В случае отсутствия внешних сил ($\mathbf{F} = 0$) для потока компонента справедливо равенство (следующее из неотрицательности производства энтропии вследствие необратимых процессов, описываемых векторными величинами)

$$\mathbf{J}_k = - \sum_{l=1}^n L_{kl} \nabla \left(\frac{g_l}{T} \right) - L_{ks} \nabla \left(\frac{g_f}{T} \right) - L_{kT} \frac{\nabla T}{T^2}. \quad (21)$$

Аналогичное соотношение имеет место для потока внутренних поверхностей:

$$\mathbf{J}_f = - \sum_{l=1}^n L_{sl} \nabla \left(\frac{g_l}{T} \right) - L_{ss} \nabla \left(\frac{g_f}{T} \right) - L_{sT} \frac{\nabla T}{T^2}. \quad (22)$$

Вообще говоря, вместо (20)–(22) при построении модели конкретной среды можно использовать нелинейные соотношения, интегродифференциальные уравнения, предельным случаем которых могут быть обобщенные законы, содержащие время релаксации потока тепла и массы и т. п. Очевидно, что применимость подобных законов должна обсуждаться в каждом случае. При обобщении на нелинейную область условие (18) необязательно выполняется, и в качестве формулировки второго закона термодинамики следует использовать критерий эволюции Пригожина [9].

Анализ соотношений для необратимых потоков (21), (22) и связанных с ними “упругих” деформаций проведем при условии $T = \text{const}$. Индекс e далее опущен.

3. Диффузия и напряжения. При $dT = 0$, $df_s = 0$ вместо (4), (5) запишем

$$d\varepsilon_{ij} = s_{ij\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta} + \sum_{k=1}^n \alpha_{ij}^{(k)} dC_k; \quad (23)$$

$$dg_k = -\alpha_{ij}^{(k)} \rho^{-1} d\sigma_{ij} + \sum_{l=1}^n \beta_l^{(k)} dC_l. \quad (24)$$

Выражения для коэффициентов $\beta_l^{(k)}$

$$\beta_l^{(k)} = \frac{\partial g_k}{\partial C_l} = \frac{RT}{m_k C_k} g_{kl}, \quad (25)$$

где $g_{kl} = \delta_{kl} + (C_k/C_l) \partial \ln \gamma_k / \partial \ln C_l$ — термодинамические множители, следуют из определения химических потенциалов компонентов для простых сред [10, 11]

$$dg_k = (RT/m_k) d \ln (\gamma_k C_k).$$

Здесь γ_k — коэффициент активности компонента k в растворе или смеси (в общем случае γ_k — сложная функция всех концентраций, вид которой зависит от типа твердого раствора или смеси); m_k — молярная масса компонента k . Уравнение (23) представляет собой обобщение закона Гука на анизотропные среды с диффузией. Аналогичное обобщение имеется в [12]. Тензор второго ранга $\alpha_{ij}^{(k)}$ имеет ту же структуру, что и тензор

коэффициентов теплового расширения. В частном случае изотропной среды из (23) следуют известные соотношения [1], записанные в дифференциальной форме

$$d\varepsilon_{ij} = \frac{1}{E} [(1 + \nu) d\sigma_{ij} - \nu\delta_{ij} d\sigma_{kk}] + \delta_{ij} \sum_{k=1}^n \alpha_k dC_k, \quad (26)$$

где E — модуль Юнга; ν — коэффициент Пуассона; α_k — коэффициенты концентрационного расширения или дилатации кристаллической решетки. Суммируя (26) по всем $i = j$, получим равенство

$$dV = \rho^{-1} d\varepsilon_{kk} = V_p dp + \sum_{k=1}^n V_k dC_k,$$

из которого следует, что изменение объема в рассматриваемой термодинамической системе обусловлено изменением давления $dp = -d\sigma_{kk}/3$ ($V_p = -(1 - 2\nu)/(\rho E)$) и концентраций компонентов ($V_k = 3\alpha_k/\rho$). Очевидно, что соотношения (26) могут быть записаны иначе:

$$d\sigma_{ij} = 2\mu d\varepsilon_{ij} + \delta_{ij} \left[\lambda d\varepsilon_{kk} - 3K \sum_{k=1}^n \alpha_k dC_k \right].$$

Здесь λ, μ — коэффициенты Ламе; $K = \lambda + 2\mu/3$ — изотермический модуль всестороннего сжатия.

Соотношения (24) учитывают изменение химических потенциалов компонентов вследствие изменения концентраций и компонент тензора напряжений. Используя (24) и (21) при $dT = 0, df_s = 0$, с учетом определений (9) и (25) найдем

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_k &= - \sum_{l=1}^n \frac{L_{kl}}{T} (\nabla g_l)_T \equiv - \sum_{l=1}^n \left[\sum_{j=1}^{n-1} \frac{L_{kl}}{T} \beta_j^{(l)} \nabla C_j - \sum_{(i,j)} \frac{L_{kl}}{T} \frac{\alpha_{ij}^{(l)}}{\rho} \nabla \sigma_{ij} \right] = \\ &= -\rho \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj} \nabla C_j + \sum_{(i,j)} B_{ij}^{(k)} \nabla \sigma_{ij}, \quad (27) \end{aligned}$$

где

$$D_{kj} = \frac{1}{T\rho} \sum_{l=1}^n L_{kl} \beta_j^{(l)} \quad (28)$$

парциальные коэффициенты диффузии;

$$B_{ij}^{(k)} = \sum_{l=1}^n \alpha_{ij}^{(l)} \frac{L_{kl}}{T\rho} \quad (29)$$

коэффициенты переноса под действием напряжений. При записи (27) учтено, что в системе, состоящей из n компонентов, независимы только $n - 1$, так как $\sum_{(k)} C_k = 1$. Кроме того, по определению из n потоков независимы только $n - 1$, так как $\sum_{(k)} \mathbf{J}_k = 0$.

В случае бинарной системы имеем единственное соотношение для потока

$$\mathbf{J}_1 = -\rho D_{11} \nabla C_1 + \sum_{(i,j)} B_{ij}^{(1)} \nabla \sigma_{ij}, \quad (30)$$

где

$$D_{11} = [L_{11}\beta_1^{(1)} + L_{12}\beta_1^{(2)}]/(\rho T); \quad (31)$$

$$B_{ij}^{(1)} = [L_{11}\alpha_{ij}^{(1)} + L_{12}\alpha_{ij}^{(2)}]/(\rho T). \quad (32)$$

В теории диффузии, как правило, рассматриваются приближения двух типов. В первом случае полагается, что раствор идеальный, тогда $dg_k = (RT/m_k) d \ln C_k$ (т. е. $\gamma_k \equiv 1$), $g_{11} = 1$, $g_{12} = 0$, а из (31) определяется коэффициент самодиффузии компонента 1

$$D_{11} = L_{11}R/(m_1 C_1 \rho) = D_1^*. \quad (33)$$

Во втором случае считается, что раствор неидеальный, но перекрестным коэффициентом L_{12} в отличие от диагонального L_{11} можно пренебречь (это приближение обосновывается методами статистической термодинамики). Тогда

$$D_{11} = L_{11}Rg_{11}/(m_1 C_1 \rho) = D_1^* g_{11}. \quad (34)$$

Аналогично можно записать

$$D_{22} = L_{22}Rg_{22}/(m_2 C_2 \rho) = D_2^* g_{22}.$$

Выражая из (33) коэффициент L_{11} и пренебрегая коэффициентом L_{12} , коэффициенты переноса под действием напряжений (32) представим в виде

$$B_{ij}^{(1)} = \alpha_{ij}^{(1)} D_1^* m_1 C_1 / (RT). \quad (35)$$

Подобные приближения (идеального и неидеального растворов), очевидно, имеют место и для многокомпонентной среды.

В случае двухкомпонентной изотропной среды из (30), (34), (35) имеем

$$B_{ij}^{(1)} = \alpha_1 D_1^* m_1 C_1 \delta_{ij} / (RT)$$

и

$$\mathbf{J}_1 = -\rho D_1^* g_{11} \nabla C_1 + \alpha_1 (D_1^* m_1 C_1 / (RT)) \nabla \sigma_{kk}. \quad (36)$$

Полная система уравнений механики “упругой” сплошной среды, описывающая связанные процессы переноса массы и деформирования, при $dT = 0$, $df_s = 0$, $\mathbf{F} = 0$ имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} &= 0, & \rho \frac{dC_1}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_1 &= \sigma_1, \\ \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= \nabla \cdot \hat{\sigma}, & \rho \frac{du}{dt} &= \hat{\sigma} \cdot \cdot \nabla \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (37)$$

Эту систему уравнений замыкают соотношения для потока массы (36), линейные соотношения между компонентами тензоров напряжений и деформаций в форме (26) и уравнение баланса массы $C_2 + C_1 = 1$. Система уравнений (37) (при выводе которой не вводились ограничения на величину деформаций) может быть упрощена для случая малых деформаций, скоростей и ускорений, когда справедливы соотношения [8]

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad \frac{d\rho}{dt} = 0, \quad \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad \frac{d\mathbf{v}}{dt} \approx \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2}$$

(т. е. для несжимаемой среды). Здесь \mathbf{u} — вектор перемещений. В этом случае из “полной” системы уравнений (37) получим систему уравнений упругости [1] для двухкомпонентной смеси (твердого раствора)

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = \nabla \cdot \hat{\sigma}; \quad (38)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \nabla \cdot [D_1^* g_{11} \nabla C_1] - \frac{\alpha_1 D_1^* m_1}{RT\rho} \nabla \cdot (C_1 \nabla \sigma_{kk}) + \rho^{-1} \sigma_1; \quad (39)$$

$$d\sigma_{ij} = 2\mu d\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}[\lambda d\varepsilon_{kk} - 3K(\alpha_1 - \alpha_2) dC_1], \quad (40)$$

где деформации определяются соотношениями Коши.

Систему уравнений массопругости можно получить иным способом, используя разложения локальной энергии Гиббса по степеням малых напряжений [4] и концентраций или свободной энергии Гельмгольца по степеням малых деформаций и концентраций [1].

В частных задачах, рассматриваемых, например, в [1], с учетом того, что скорость переноса механических возмущений намного (на 2–5 порядков) превышает скорость переноса вещества посредством диффузии, пренебрегают силами инерции в уравнении движения (38) и переходят к анализу квазистатических задач. Еще одно допущение, которое принимается практически во всех известных работах (см. [1–3]), — малость второго слагаемого в уравнении переноса (39). Однако в условиях интенсивного механического нагружения, приводящего к появлению больших градиентов напряжений, перенос вещества под действием $\nabla \sigma_{kk}$ преобладает над диффузионным переносом или, по крайней мере, сравним с ним. В этом случае пренебрежение силами инерции в (38) и слагаемым, связанным с напряжениями, в (39) некорректно. С математической точки зрения малые возмущения, вносимые слагаемыми, не учитываемыми в известных автору данной работы публикациях, являются сингулярными. Задачи, основанные на моделях типа (37), (36), (26) или (38)–(40), требуют отдельного изучения.

Явление переноса вещества под действием параметра $\nabla \sigma_{kk}$ аналогично скорее процессу бародиффузии, чем тепловому расширению, как это утверждается в [1]. Данный вывод подтверждается анализом уравнения для потока второго компонента. По определению диффузионных потоков

$$\mathbf{J}_2 = -\mathbf{J}_1 = -\rho D_1^* g_{11} \nabla C_2 - \alpha_1 (D_1^* m_1 (1 - C_2) / (RT)) \nabla \sigma_{kk}.$$

Следовательно, в бинарной системе скорость перемещения одного компонента под действием градиента напряжений увеличивается, а скорость перемещения другого уменьшается, как это имеет место в гидродинамической модели диффузии [6, 13].

В случае изотропной среды можно предложить простые способы оценки коэффициентов α_k [14].

По-видимому, с переносом вещества под действием градиента напряжений связаны явления аномально быстрого перемешивания вещества в твердой фазе, наблюдавшиеся экспериментально при интенсивных механических воздействиях, а также некоторые быстрые режимы твердофазных превращений в особых условиях (см., например, [15]).

4. Диффузия в среде, содержащей внутренние поверхности раздела. Рассмотрим термодинамическую систему при $dT = 0$, $d\sigma_{ij} = 0$, но положим, что изменением площади внутренних поверхностей пренебречь нельзя. Тогда из (5), (6) следует

$$dg_k = \sum_{m=1}^n \left(\frac{\partial g_k}{\partial C_m} \right)_{T, \hat{\sigma}, f_s, C_l, l \neq m} dC_m + \left(\frac{\partial g_k}{\partial f_s} \right)_{T, \hat{\sigma}, C_m} df_s, \quad k = 1, 2, \dots, n, \quad (41)$$

$$dg_f = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial g_f}{\partial C_k} \right)_{T, \hat{\sigma}, f_s, C_l, l \neq k} dC_k + \left(\frac{\partial g_f}{\partial f_s} \right)_{T, \hat{\sigma}, C_k} df_s.$$

Аналогично (8), (9) запишем

$$\gamma_s^{(k)} = \frac{\partial g_k}{\partial f_s} = -\frac{\partial g_f}{\partial C_k} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial f_s \partial C_k} \right)_{T, \hat{\sigma}}.$$

Из этого равенства следует, что изменение химического потенциала компонента k при изменении площади внутренних поверхностей равно изменению энергии внутренних поверхностей вследствие изменения концентрации этого компонента, что позволяет существенно уменьшить количество коэффициентов, необходимых для описания состояния термодинамической системы. Дополнительно введем параметр

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

описывающий изменение поверхностной энергии вследствие изменения кривизны поверхности. Частные производные химических потенциалов по концентрациям компонентов известны. С учетом принятых обозначений систему уравнений (41) запишем в виде

$$dg_k = \sum_{j=1}^n \beta_j^{(k)} dC_j + \gamma_s^{(k)} df_s, \quad dg_f = - \sum_{k=1}^n \gamma_s^{(k)} dC_k + \Omega df_s. \quad (42)$$

Используя соотношения для потоков (21), (22) и полагая

$$g_j = g_j(C_1, C_2, \dots, C_{n-1}, f_s), \quad g_f = g_f(C_1, C_2, \dots, C_{n-1}, f_s),$$

аналогично (27) с помощью (42) найдем

$$\mathbf{J}_k = -\rho \sum_{i=1}^{n-1} D_{ki} \nabla C_i - \rho D_{ks} \nabla f_s, \quad \mathbf{J}_f = - \sum_{j=0}^{n-1} D_{sj} \nabla C_j - D_{ss} \nabla f_s, \quad (43)$$

где

$$\begin{aligned} D_{ki} &= \sum_{j=1}^n \frac{L_{kj}}{T\rho} \frac{\partial g_j}{\partial C_i} + \frac{L_{ks}}{T\rho} \frac{\partial g_s}{\partial C_i} = \frac{1}{T\rho} \left(\sum_{j=1}^n L_{kj} \frac{RT}{m_j C_j} g_{ji} - L_{ks} \gamma_s^{(i)} \right), \\ D_{ks} &= \sum_{j=1}^n \frac{L_{kj}}{T\rho} \frac{\partial g_j}{\partial f_s} + \frac{L_{ks}}{T\rho} \frac{\partial g_s}{\partial f_s} = \frac{1}{T\rho} \left(\sum_{j=1}^n L_{kj} \gamma_s^{(j)} + L_{ks} \Omega \right), \\ D_{sj} &= \sum_{k=1}^n \frac{L_{sk}}{T} \frac{\partial g_k}{\partial C_j} + \frac{L_{ss}}{T} \frac{\partial g_f}{\partial C_j} = \frac{1}{T} \left(\sum_{k=1}^n L_{sk} \frac{RT}{m_k C_k} g_{kj} - L_{ss} \gamma_s^{(j)} \right), \\ D_{ss} &= \sum_{k=1}^n \frac{L_{sk}}{T} \frac{\partial g_k}{\partial f_s} + \frac{L_{ss}}{T} \frac{\partial g_f}{\partial f_s} = \frac{1}{T} \left(\sum_{k=1}^n L_{sk} \gamma_s^{(k)} + L_{ss} \Omega \right). \end{aligned} \quad (44)$$

Несмотря на то что матрица коэффициентов Онзагера симметрична, матрица коэффициентов диффузии может не обладать таким свойством.

По своему физическому смыслу коэффициенты D_{ki} представляют собой парциальные коэффициенты диффузии в объеме кристаллов в поликристаллической системе. Их значения отличаются от парциальных коэффициентов диффузии в объеме одиночного кристалла (28). Далее будем обозначать их верхним индексом “нуль”. Различие между D_{ki} и D_{ki}^0 , наблюдающееся также экспериментально [5], обусловлено влиянием внутренних поверхностей раздела, точнее, внутренней энергии, запасенной в виде энергии внутренних поверхностей.

Коэффициенты D_{ks} представляют собой коэффициенты диффузии по границам зерен и фаз и, как известно, существенно превышают коэффициенты объемной диффузии. Их значение непосредственно зависит от суммарной энергии внутренних поверхностей.

Коэффициенты D_{sj} можно назвать коэффициентами миграции внутренних поверхностей вследствие наличия градиентов концентраций диффундирующих компонентов, а D_{ss} — коэффициентами миграции внутренних поверхностей вследствие их неоднородного распределения в объеме поликристалла.

Как показывает анализ многочисленных данных по диффузии в сложных средах, все введенные коэффициенты для поликристаллической системы являются экспериментально определяемыми величинами и, по-видимому, могут быть оценены на основе простейших задач [5] для отдельно взятой границы раздела.

Рассмотрим два приближения, обычно используемых в теории диффузии в твердых средах.

Если раствор идеальный, то для парциальных коэффициентов диффузии D_{ki} и коэффициентов миграции поверхностей D_{sj} имеем

$$D_{ki} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{L_{ki}R}{C_i m_i} - \frac{L_{ks}}{T} \gamma_s^{(i)} \right), \quad D_{sj} = \frac{L_{sj}R}{C_j m_j} - \frac{L_{ss}}{T} \gamma_s^{(j)}.$$

Другие коэффициенты остаются без изменения.

Если раствор неидеальный, но перекрестные коэффициенты L_{ij} малы по сравнению с диагональными L_{ii} и ими можно пренебречь, то из (44) имеем

$$D_{ki} = L_{kk} \beta_i^{(k)} / (T\rho) - L_{ks} \gamma_s^{(i)} / (T\rho), \quad D_{ks} = [L_{kk} \gamma_s^{(k)} + L_{ks} \Omega] / (T\rho).$$

Остальные коэффициенты не изменяются. Учитывая, что в случае неидеального раствора

$$L_{kk} \beta_i^{(k)} / (\rho T) = D_{ki}^0 = D_k^* g_{ki}, \quad L_{kk} = m_k C_k \rho D_k^* / R,$$

где D_k^* — коэффициент самодиффузии компонента k , запишем

$$D_{ki} = D_k^* g_{ki} - L_{ks} \gamma_s^{(i)} / (T\rho), \quad D_{ks} = D_k^* \gamma_s^{(k)} C_k m_k / (RT\rho) + L_{ks} \Omega / (T\rho). \quad (45)$$

Исследуем диффузию по механизму внедрения в случае бинарной системы. Тогда, учитывая, что $C_1 + C_2 = 1$, $\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = 0$, из (43) получим систему уравнений для потоков

$$\mathbf{J}_1 = -\rho D_{11} \nabla C_1 - \rho D_{1s} \nabla f_s, \quad \mathbf{J}_f = -D_{s1} \nabla C_1 - D_{ss} \nabla f_s,$$

где D_{11} — коэффициент объемной диффузии; D_{1s} — коэффициент диффузии по границам зерен; D_{s1} — коэффициент диффузии границы при изменении концентрации компонента 1; D_{ss} — коэффициент диффузии внутренних границ под действием собственной кривизны. Полагая, что $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ ($d\rho/dt = 0$) и используя уравнения баланса (11) и (14), найдем систему диффузионных уравнений

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \nabla \cdot [D_{11} \nabla C_1 + D_{1s} \nabla f_s] + \sigma_1 \rho^{-1}, \quad \frac{\partial f_s}{\partial t} = \nabla \cdot [D_{s1} \nabla C_1 + D_{ss} \nabla f_s] + \sigma_f, \quad (46)$$

где

$$D_{11} = D_1^* g_{11} - L_{1s} \gamma_s^{(1)} / (T\rho), \quad D_{1s} = D_1^* \gamma_s^{(1)} C_1 m_1 / (RT) + L_{1s} \Omega / (T\rho), \quad (47)$$

$$D_{s1} = R \left(\frac{L_{s1} g_{11}}{m_1 C_1} + \frac{L_{s2} g_{21}}{m_2 C_2} \right) - \frac{L_{ss}}{T} \gamma_s^{(1)}, \quad D_{ss} = \frac{1}{T} (L_{s1} \gamma_s^{(1)} + L_{s2} \gamma_s^{(2)} + L_{ss} \Omega).$$

Система уравнений, подобная (46), имеет место при описании диффузии в бинарной системе по вакансионному механизму в условиях неравновесности вакансий, а также при описании диффузии по механизму внедрения в тройной системе. Методы решения таких систем могут быть использованы для анализа диффузии в средах, имеющих внутренние поверхности раздела. Для случая постоянных коэффициентов диффузии известны точные аналитические решения простейших граничных задач, сформулированных для системы

уравнений (46), из которых, в частности, следует, что распределение концентрации диффундирующего элемента и площади внутренних поверхностей при некотором соотношении диффузионных коэффициентов может быть немонотонным, причем положения экстремумов параметров C_1 и f_s не совпадают.

5. Диффузия в структурно-неоднородной среде с учетом напряжений и деформаций. Пусть термодинамическая система находится в изотермических условиях, но $d\sigma_{ij} \neq 0$, $df_s \neq 0$, $dC_k \neq 0$. Тогда из (4)–(6) следует

$$\begin{aligned} d\varepsilon_{ij} &= s_{ij\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta} + \sum_{k=1}^n \alpha_{ij}^{(k)} dC_k + \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial f_s} \right)_{\hat{\sigma}, C_k} df_s, \\ dg_k &= -\alpha_{ij}^{(k)} \rho^{-1} d\sigma_{ij} + \sum_{j=1}^n \beta_j^{(k)} dC_j + \gamma_s^{(k)} df_s, \\ dg_f &= \left(\frac{\partial g_f}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{C_k, f_s} d\sigma_{ij} - \sum_{k=1}^n \gamma_s^{(k)} dC_k + \Omega df_s. \end{aligned} \quad (48)$$

Новые коэффициенты описывают взаимодействие поля внутренних напряжений и поля внутренних поверхностей раздела. При этом изменение компонент тензора деформаций при изменении удельной площади внутренних поверхностей $(\partial \varepsilon_{ij} / \partial f_s)$ описывается теми же коэффициентами, что и изменение энергии внутренних поверхностей при изменении поля внутренних напряжений $(\partial g_s / \partial \sigma_{ij})$. Аналогично (9) имеем

$$\alpha_{ij}^{(s)} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial f_s} \right)_{\hat{\sigma}, C_k} = -\rho \left(\frac{\partial^2 g}{\partial f_s \partial \sigma_{ij}} \right)_{C_k} = -\rho \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \sigma_{ij} \partial f_s} \right)_{C_k} = \rho \left(\frac{\partial g_f}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{C_k, f_s}. \quad (49)$$

Используя (21), при условии постоянства температуры запишем

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_k &= - \sum_{l=1}^n \frac{L_{kl}}{T} \left[\frac{\partial g_l}{\partial \sigma_{ij}} \nabla \sigma_{ij} + \sum_{m=1}^{n-1} \frac{\partial g_l}{\partial C_m} \nabla C_m + \frac{\partial g_l}{\partial f_s} \nabla f_s \right] - \\ &\quad - \frac{L_{ks}}{T} \left[\frac{\partial g_f}{\partial \sigma_{ij}} \nabla \sigma_{ij} + \sum_{m=1}^{n-1} \frac{\partial g_f}{\partial C_m} \nabla C_m + \frac{\partial g_f}{\partial f_s} \nabla f_s \right] = \\ &= -\rho \sum_{m=1}^{n-1} D_{km} \nabla C_m - \rho D_{ks} \nabla f_s + B_{ij}^{(k)} \nabla \sigma_{ij}, \end{aligned} \quad (50)$$

где парциальные коэффициенты диффузии D_{km} и коэффициенты поверхностной диффузии D_{ks} те же, что и в (44), а коэффициенты переноса под действием напряжений имеют вид

$$B_{ij}^{(k)} = \sum_{l=1}^n \frac{L_{kl}}{T\rho} \alpha_{ij}^{(l)} - \frac{L_{ks}}{T\rho} \alpha_{ij}^{(s)},$$

т. е. отличны от (29).

Используя (22), для потока поверхностей найдем

$$\mathbf{J}_f = - \sum_{m=1}^{n-1} D_{sm} \nabla C_m - D_{ss} \nabla f_s + B_{ij}^{(s)} \nabla \sigma_{ij}. \quad (51)$$

Коэффициенты миграции поверхностей D_{sm} и D_{ss} определяются по формулам (44); $B_{ij}^{(s)}$ — коэффициенты миграции поверхностей под действием градиента напряжений, зависящие от определенных выше параметров $\alpha_{ij}^{(k)}$ (см. (9)) и $\alpha_{ij}^{(s)}$ (см. (49)):

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

Для изотропной среды имеем

$$B_{ij}^{(k)} = \left(\sum_{l=1}^n \frac{L_{kl}}{T\rho} \alpha_k - \frac{L_{ks}}{T\rho} \alpha_s \right) \delta_{ij} = B_k \delta_{ij},$$

$$B_{ij}^{(s)} = \left(\sum_{l=1}^n \frac{L_{sl}}{T\rho} \alpha_l - \frac{L_{ss}}{T\rho} \alpha_s \right) \delta_{ij} = B_s \delta_{ij}.$$

В этом случае последние слагаемые в правых частях (50) и (51) принимают вид $B_k \nabla \sigma_{kk}$ и $B_s \nabla \sigma_{kk}$ соответственно.

Пренебрегая перекрестными коэффициентами L_{kl} , малыми по сравнению с диагональными L_{kk} , и выражая L_{kk} через коэффициенты самодиффузии компонента k , для описания диффузии в неидеальном изотропном твердом растворе найдем соотношения для определения коэффициентов переноса (см. (45)), коэффициентов D_{sj} , D_{ss} (см. (44)) и параметров

$$B_k = \frac{D_k^* m_k C_k}{RT} \alpha_k - \frac{L_{ks}}{T\rho} \alpha_s, \quad B_s = - \sum_{k=1}^n \frac{L_{sk}}{T\rho} \alpha_k + \frac{L_{ss}}{T\rho} \alpha_s.$$

Рассмотрим случай бинарной системы в изотропной среде. Уравнение (48) принимает вид

$$d\varepsilon_{ij} = [(1 + \nu) d\sigma_{ij} - \nu \delta_{ij} d\sigma_{kk}] / E + \delta_{ij} [(\alpha_1 - \alpha_2) dC_1 + \alpha_s df_s]. \quad (52)$$

Уравнения для потоков компонента 1 и поверхностей содержат слагаемые трех типов:

$$\mathbf{J}_1 = -\rho D_{11} \nabla C_1 - \rho D_{1s} \nabla f_s + B_1 \nabla \sigma_{kk}, \quad \mathbf{J}_f = D_{s1} \nabla C_1 - D_{ss} \nabla f_s + B_s \nabla \sigma_{kk}$$

с шестью коэффициентами переноса (см. (47)), при этом

$$B_1 = D_1^* m_1 C_1 \alpha_1 / (RT) - L_{1s} \alpha_s / (T\rho), \quad B_s = (L_{s1} \alpha_1 + L_{s2} \alpha_2) / (T\rho) - L_{ss} \alpha_s / (T\rho).$$

Пренебрегая перекрестными коэффициентами $L_{1s} = L_{s1}$ и $L_{2s} = L_{s2}$, малыми по сравнению с диагональными (хотя для этого не удается предложить достаточного обоснования), выражения для коэффициентов переноса можно существенно упростить:

$$D_{11} = D_1^* g_{11}, \quad D_{1s} = D_1^* \gamma_s^{(1)} C_1 m_1 / (RT), \quad D_{s1} = -L_{ss} \gamma_s^{(1)} / T, \quad D_{ss} = L_{ss} \Omega / T,$$

$$B_1 = D_1^* m_1 C_1 \alpha_1 / (RT), \quad B_s = -L_{ss} \alpha_s / (T\rho).$$

Считая коэффициенты объемной и поверхностной диффузии известными, систему уравнений для потоков представим в виде

$$\mathbf{J}_1 = -\rho D_1^* g_{11} \nabla C_1 - \rho D_{1s} \nabla f_s + \frac{D_1^* m_1 C_1}{RT} \alpha_1 \nabla \sigma_{kk},$$

$$\mathbf{J}_f = \frac{D_{ss} RT}{\Omega C_1 m_1} \nabla C_1 - D_{ss} \nabla f_s + \frac{D_{ss} \alpha_s}{\Omega \rho} \nabla \sigma_{kk}. \quad (53)$$

Из этих уравнений следуют достаточно очевидные выводы: поверхности мигрируют в направлении, противоположном направлению диффузионного потока компонента 1, и, так

как $D_{1s}/D_1^* \gg 1$, диффузия поверхностей под действием градиента концентраций преобладает над диффузией под действием параметра ∇f . Поток поверхностей можно представить в виде

$$\mathbf{J}_f = -D_{s1}\nabla C_1 + \frac{\Omega D_{s1} D_1^*}{D_{1s} RT} C_1 m_1 \nabla f_s + \frac{D_1^* \alpha_s}{RT \rho} C_1 m_1 \frac{D_{s1}}{D_{1s}} \nabla \sigma_{kk}, \quad (54)$$

что более удобно, так как в знаменателе отсутствует концентрация.

Для описания шести процессов переноса требуется только три независимых коэффициента, как и для описания перекрестных процессов (таких как диффузия, теплопроводность, бародиффузия, термодиффузия, перенос тепла диффузией и под действием градиента давления) в жидких средах.

Система уравнений (37) дополняется уравнениями (52)–(54) и уравнением баланса (14). В случае малых деформаций получим систему уравнений (38) и

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho^{-1} \mathbf{J}_1) + \sigma_1 \rho^{-1}, \quad \frac{\partial f_s}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_f + \sigma_f,$$

где потоки вычисляются по (53) и (54), а вместо (40) справедливо равенство

$$d\sigma_{ij} = 2\mu d\varepsilon_{ij} + \delta_{ij}[\lambda d\varepsilon_{kk} - 3K(\alpha_1 - \alpha_2) dC_1 - 3K\alpha_s df_s].$$

Аналогично [1, 2] на основе задач о насыщении примесью тел различной формы нетрудно показать, что в случае медленной диффузии и при отсутствии внешнего механического воздействия влияние внутренних напряжений на процессы переноса можно трактовать как изменение эффективных коэффициентов диффузии, если справедливо условие малости безразмерного коэффициента (подобного коэффициенту связанности в теории термоупругости)

$$\omega = \frac{(3K\alpha_1)^2}{\lambda + 2\mu} \frac{m_1}{\rho RT}.$$

При внешнем механическом воздействии большой интенсивности или в условиях существенно неоднородного поля напряжений в уравнениях (53) и (54), по-видимому, будут преобладать слагаемые, пропорциональные $\nabla \sigma_{kk}$. Такие задачи требуют отдельного исследования.

Заключение. Таким образом, в работе предложено обобщение модели механики сплошной среды на анизотропные среды с диффузией в объеме и по внутренним границам раздела. Получены выражения для потоков компонентов и потоков внутренних поверхностей. Показано, что для описания прямых и перекрестных процессов переноса в бинарной системе в изотропной среде с внутренними поверхностями раздела достаточно трех коэффициентов, которые могут быть рассчитаны или определены независимо. Показано, что описание диффузии по механизму внедрения в бинарной системе в изотропной среде с учетом напряжений аналогично описанию диффузии, бародиффузии и других процессов в жидких средах. Диффузия в средах с дислокациями, вакансиями, макроповреждениями типа пор или трещин может быть описана тем же способом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Еремеев В. С. Диффузия и напряжения. М.: Энергоатомиздат, 1984.
2. Любов Б. Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. М.: Наука, 1981.
3. Гегузин Я. Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979.
4. Подстригач Я. С. Диффузионная теория неупругости металлов // ПМТФ. 1965. № 2. С. 67–72.

5. **Каур И., Густ В.** Диффузия по границам зерен и фаз. М.: Машиностроение, 1991.
6. **Де Гроот С. Р., Мазур П.** Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
7. **Дьярмати И.** Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974.
8. **Седов Л. И.** Механика сплошной среды. В 2 т. М.: Наука, 1983. Т. 1.
9. **Гленсдорф П., Пригожин И.** Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.
10. **Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э.** Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981.
11. **Свелин Р. А.** Термодинамика твердого состояния. М.: Metallургия, 1968.
12. **Шермергор Т. Д.** Теория упругости микронеоднородных сред. М.: Наука, 1977.
13. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
14. **Князева А. Г.** Введение в локально-равновесную термодинамику физико-химических превращений в деформируемых средах. Томск: Изд-во Том. гос. ун-та, 1996.
15. **Князева А. Г., Тимохин А. М.** Стационарные режимы распространения простейшей твердофазной реакции, лимитируемой диффузией // Химическая физика процессов горения и взрыва: Тр. XII Симп. по горению и взрыву, Черногловка, 11–15 сент. 2000 г. Черногловка: Отд-ние Ин-та хим. физики, 2000. Ч. 3. С. 93–95.

Поступила в редакцию 15/XII 2002 г.
