

УДК 531+669.539+536

А.Г. Князева

ИФПМ СО РАН, г. Томск

**ДИФФУЗИЯ И РЕОЛОГИЯ В ЛОКАЛЬНО-РАВНОВЕСНОЙ  
ТЕРМОДИНАМИКЕ****Abstract**

*The generalization of irreversible process thermodynamics on the case of deformable media with diffusion and structure inhomogeneity of different types is considered. The examples of diffusion flux calculations (components, vacancies, surfaces) for different cases are given. The cross effects between diffusion and concomitant processes (in particular between diffusion and stresses) are analyzed.*

Диффузия – один из основных процессов переноса вещества в металлах и вообще в твердых материалах различной природы. Физика диффузии является самостоятельным разделом физики твердого тела. Теория диффузии в твердых средах основана на фундаментальных представлениях физической кинетики и неравновесной термодинамики и тесно связана с теориями дефектов структуры. В различных учебниках и монографиях по физике твердого тела при изучении диффузии в объеме выделяют вакансионный механизм; простой межузельный и межузельный механизм вытеснения; простой обменный и циклический обменный; краудионный механизм. Наиболее корректному описанию в рамках термодинамики и макроскопической физики поддаются диффузия по механизму внедрения (или диффузия по межузельному механизму) и диффузия по механизму замещения (или диффузия по вакансионному механизму). Первый вид более типичен для диффузии газов в металлах, второй – для диффузии металлов друг в друге с близкими размерами атомов друг в друге.

В случае поликристаллических и многофазных материалов, кроме объемной диффузии, выделяют диффузию по границам зерен и фаз. Вследствие особого характера границ, их энергетических характеристик и особой структуры вещества в их окрестности, диффузия вдоль границ раздела представляет самостоятельный интерес. В некотором роде внутренние поверхности по своим свойствам близки к активным внешним поверхностям, которые начинают играть особую роль при уменьшении размеров термодинамической системы. Свойства границ раздела, содержащиеся в объеме, диффузия по границам зерен и фаз существенно влияют на механическое поведение твердых тел и их макроскопические свойства, определяют такие механические свойства, как прочность и твердость. Во всех механизмах диффузии и в механическом поведении твердых тел решающую роль играют дефекты структуры – вакансии, примеси, внутренние поверхности, дислокации, поры и трещины. Как элементарный процесс, диффузия уникальна с точки зрения исследования структуры отдельных кристаллов. Как процесс макроскопический, диффузия позволяет исследовать макроскопические свойства материалов, оказывая влияние на них по различным каналам.

Изучение диффузии как теоретическими, так и экспериментальными методами имеет большое значение для технических приложений. Скорость химических превращений, протекающих с участием твердых веществ, так или иначе, определяется скоростью различных диффузионных процессов. Процессы кристаллизации

---

**Общие вопросы неравновесной термодинамики**

многокомпонентных сплавов, образования и распада растворов, синтеза материалов зависят от скорости диффузионного переноса как в объеме, так и по границам. С диффузией связаны такие технологические процессы, как модификация материалов и их поверхностей с использованием потоков ионов и электронов, различные виды сварки и резки, нанесение покрытий, отжиг, закалка и др.

Моделированием диффузионных процессов в твердых средах занимались очень многие исследователи, перечислить которых не представляется возможным. Многие теории диффузии в кристаллах как по механизму внедрения, так и по механизму замещения основаны на идеях термодинамики необратимых процессов.

В работах [1–5] предложено обобщение термодинамики необратимых процессов на деформируемые среды с диффузией и структурными неоднородностями различных типов; приведены примеры расчета диффузионных потоков (компонентов, вакансий, поверхностей) для различных частных случаев, подробно проанализированы перекрестные эффекты между диффузией и сопутствующими процессами (в частности, между диффузией и напряжениями). Поэтому здесь мы не будем останавливаться на выводе формул, а ограничимся «философскими» рассуждениями и простыми примерами.

**Основные положения**

Как известно, термодинамическую систему называют равновесной, если ее параметры не меняются со временем. Состояние равновесия описывается конечным набором термодинамических переменных состояния. В классической термодинамике такими параметрами являются температура, давление, объем и энтропия, причем независимы из них всего два. Число независимых переменных состояния есть число степеней свободы термодинамической системы. Среда, состояние которой можно описать двумя независимыми переменными состояниями, называют двухпараметрическими. В классической термодинамике такие среды могут совершать только работу расширения и называются простыми. Все остальные виды работ, совершаемые системой или над ней, приводят к понятию сложной термодинамической системы.

Термодинамическая система, не находящаяся в состоянии равновесия, называется неравновесной, и ее состояние, строго говоря, нельзя описать конечным набором термодинамических параметров состояния. Ограничивая сознательно набор переменных, мы приближаемся к описанию реальной системы с той или иной степенью точности. Степень достоверности описания заранее неизвестна и в значительной мере определяется имеющимися экспериментальными возможностями.

В современной термодинамике [6–10], которая является наукой континуальной, т.е., по сути дела, объединяется с механикой сплошных сред, существует множество различных направлений, пригодных для описания неравновесных процессов. Например, термодинамика с внутренними степенями свободы, расширенная термодинамика, включающая в число независимых переменных состояния не только сами термодинамические переменные состояния, но и скорости их изменения, термодинамика структурированных сред.

Из всех возможных способов описания поведения неравновесных термодинамических систем остановимся на термодинамике необратимых процессов в локально-равновесной формулировке, дополненной введением новых параметров (дополнительных), способы описания которых могут быть различными. В сущности, в рамках данного макроскопического подхода задача моделирования наблюдаемых макроявлений с учетом процессов, происходящих на различных структурных уровнях, сводится к выяснению кинетического поведения дополнительных параметров.

Построение кинетических функций также является специальной задачей, которая может быть сформулирована как в рамках механики сплошной среды (т.е. будет макрозадачей), так и на основе методов статистической механики.

Этот путь является достаточно простым, но позволяет дать ясную физическую интерпретацию вновь вводимым параметрам и коэффициентам и даже предложить способы их экспериментального определения. Более того, локально-равновесная термодинамика, использующая обычные законы классической термодинамики в локальной формулировке, теорию потенциалов Гиббса, все известные термодинамические соотношения, является наукой в некотором смысле самодостаточной или замкнутой.

Так, на основе теории потенциалов Гиббса (являющейся, по сути, следствием теории функций многих переменных), мы можем выписать систему уравнений состояния в дифференциальной форме, не привлекая дополнительных соображений. Мы получим обобщенные неравновесные термодинамические уравнения состояния в дифференциальной форме (а не только указание на то, что эти уравнения состояния существуют). Это замечательно продемонстрировано, например, в [11,12]. Частные варианты этих дифференциальных соотношений согласуются, например, с уравнениями состояния идеальных и неидеальных газов; дают линейную связь между компонентами тензоров напряжений и деформаций, характерную для упругих тел; обобщение соотношений Дюамеля – Неймана; обобщенные соотношения термомассоупругости и т.д.

Термодинамические соотношения Максвелла есть следствие дифференцируемости термодинамических потенциалов и представляют собой равенства вторых смешанных производных при изменении порядка дифференцирования. Но за этой, на первый взгляд кажущейся математической простотой, скрывается глубокий физический смысл [1,2,12,13]. На основе соотношений Максвелла описываются все возможные прямые и перекрестные эффекты и явления, известные в физике: эффекты Зеебека, Пельтье, Томсона; явления термодиффузии и диффузионной теплопроводности; тепловое расширение, джоулев нагрев, термомагнитный, магнитоупругий эффекты, электрострикция и т.д. Большая часть этих явлений имеет вполне конкретные технические приложения [13].

Многочисленные дополнительные перекрестные эффекты возникают в твердых телах, имеющих сложную структуру и содержащих дефекты различных типов. Например, с одной стороны, известно влияние диффузионных процессов на перестройку внутренних границ раздела и, с другой стороны, ускорение диффузии в окрестности границ раздела, что зависит от структурных и энергетических свойств границ [14]. В физике диффузии известны и активно исследуются внутренние напряжения, связанные с перераспределением концентраций элементов, составляющих систему [15–17]. Но и скорости переноса элементов в твердой фазе существенно зависят от величин локальных напряжений. Оказывается, что эти и подобные им эффекты вполне укладываются в рамки локально-равновесного описания при введении в число термодинамических переменных состояния дополнительных физических величин и при корректной записи обобщенных уравнений состояния [1–5].

Еще одна особенность локально-равновесного подхода заключается в том, что для того, чтобы получить на основе уравнения Гиббса обобщения линейных определяющих соотношений, известных из эксперимента, нет необходимости знать явную зависимость термодинамических потенциалов от термодинамических параметров, в том числе от дополнительных. Это означает, что для того, чтобы найти связь между компонентами тензора упругих напряжений, компонентами тензора деформаций и другими параметрами не нужно строить разложения потенциалов в ряды и использовать

**Общие вопросы неравновесной термодинамики**

предположения о малости напряжений или малости деформаций. Такие предположения, используемые в известных теориях, существенно ограничивают их применимость. Вполне достаточно предположить, что такой потенциал существует и является функцией конечного набора переменных состояния.

Итак, основное уравнение классической термодинамики – уравнение Гиббса, являющееся объединением первого и второго законов термодинамики, вернее, основная его форма имеет вид

$$dU = TdS - pdV, \quad (1)$$

где  $U$  – внутренняя энергия термодинамической системы,  $T$  – температура,  $S$  – энтропия,  $p$  – давление,  $V$  – объем. Независимыми из четырех переменных состояния в классической термодинамике всегда являются только две. Знак « $\leftarrow$ » перед вторым слагаемым в (1) в классической термодинамике означает, что работа совершается над системой, т.е.  $p$  представляет собой внешнее давление.

Локально-равновесная термодинамика [6,10] использует принцип локального равновесия и локальные переменные, которые зависят от пространственных координат и времени. Тогда вместо уравнения (1) имеем

$$du = Tds + \sigma_{ij}^e \rho^{-1} d\varepsilon_{ij}, \quad (2)$$

где  $\sigma_{ij}^e$  – компоненты тензора упругих напряжений;  $\varepsilon_{ij}$  – компоненты тензора деформаций,  $\rho$  – плотность среды. Знак «+», в отличие от (1), означает, что компоненты тензора напряжений представляют собой «реакцию среды» на внешнее воздействие – объемные (массовые) и поверхностные силы, которые в механике сплошной среды учитываются в уравнениях баланса и граничных условиях. Компоненты тензора деформаций являются произвольными (их определение через компоненты вектора перемещений зависит от изучаемой проблемы).

Если тензор напряжений – шаровой, то вместо (2) запишем

$$du = Tds - p^e d\gamma, \quad (3)$$

где  $p^e = -\frac{1}{3}\sigma_{kk}^e$  – гидростатическое давление, так же, как и  $\sigma_{ij}^e$ , являющееся локальной переменной (т.е., зависящее от пространственных координат и времени);  $d\gamma = \rho^{-1}d\varepsilon_{kk}$ ,  $\gamma$  – удельный объем.

Интегрируя (3) по объему и учитывая очевидные равенства

$$S = \int_V \rho s dV, \quad U = \int_V \rho u dV, \quad V = \int_V \rho \gamma dV, \quad (4)$$

придем к уравнению (1).

Для многокомпонентной системы локальное уравнение Гиббса (2) принимает вид

$$du = Tds + \sigma_{ij}^e \rho^{-1} d\varepsilon_{ij} + \sum_{k=1}^n g_k dC_k. \quad (5)$$

Если в термодинамической системе не выполняется принцип локального равновесия вследствие протекания в ней каких-либо необратимых процессов, не описываемых на основе классических представлений, то вместо равенства (5) мы должны записать неравенство

$$du < Tds + \sigma_{ij}^e \rho^{-1} d\varepsilon_{ij} + \sum_{k=1}^n g_k dC_k, \quad (6)$$

что означает, что в термодинамической системе идет какой-либо неравновесный процесс. Далее различные авторы поступают различным образом, например, вводят внутренние переменные; представив последнее неравенство в виде локального или

интегрального диссипативного неравенства Клаузиуса – Дюгема, используют дополнительные принципы для построения определяющих соотношений [7–9, 18,19] и т.д.

Строго говоря, в результате протекания необратимых процессов в термодинамической системе с конечным набором переменных состояния принцип локального равновесия не выполняется. Включая в число переменных состояния те, которые отвечают за отклонение от равновесия, мы расширяем термодинамическую систему, но опять приходим к возможности использования локально-равновесного приближения. Так, кроме упругих напряжений, существуют и неупругие, для описания которых в механике сплошных сред применяют различные подходы. С точки зрения термодинамики (например, [6]) существуют только упругие и вязкие напряжения. Вторые всегда приводят к необратимым деформациям. Первые – могут приводить как к обратимым, так и к необратимым деформациям, которые в механике сплошной среды связывают с терминами «пластичность», «ползучесть» и др. С точки зрения механики [20], для описания необратимых деформаций, связанных с необратимыми процессами, также можно вводить дополнительные переменные\*. В частности, к необратимым деформациям относятся и те, которые непосредственно связаны с протеканием диффузии и химических превращений и уже содержатся в (5) без привлечения дополнительных соображений (что будет показано далее).

Чтобы отличать новые переменные от «основных», включим их в обобщенное локальное уравнение Гиббса со знаком «минус»:

$$du = Tds + \sigma_{ij}^e \rho^{-1} d\varepsilon_{ij} + \sum_{k=1}^n g_k dC_k - \sum_l b_l dZ_l \quad (7)$$

Далее, как сказано выше, можем использовать теорию потенциалов Гиббса (число которых в сложной системе существенно возрастает); все идеи локально-равновесной термодинамики, эквивалентной механике сплошной среды; теорию Онзагера; принципы объективности, симметрии, причинности и т.п. [8,9,18,19].

При построении частных моделей необратимых процессов и термодинамическом обосновании уравнений механики часто используют потенциал Гельмгольца  $f = u - Ts$ . В этом случае основными (наблюдаемыми) термодинамическими переменными принимаются температура, компоненты тензора деформаций, концентрации компонентов и обобщенные координаты (соответствующие дополнительным переменным состояния),

$$f = f(\varepsilon_{ij}, T, C_k, Z_l).$$

Для свободной энергии Гельмгольца уравнение Гиббса принимает вид

$$df = -sdT + \sigma_{ij}^e \rho^{-1} d\varepsilon_{ij} + \sum_{k=1}^n g_k dC_k - \sum_{(l)} b_l dZ_l. \quad (8)$$

Компоненты тензоров напряжений зависят от тех же переменных, что и свободная энергия,

$$\sigma_{ij}^e = \sigma_{ij}^e(\varepsilon_{\alpha\beta}, T, C_k, Z_l).$$

Следовательно, имеем линейное дифференциальное соотношение

\* По определению, данному Л.И. Седовым, упругими называют напряжения, линейно связанные с деформациями, температурой и другими термодинамическими переменными (в том числе описывающими необратимые процессы – диффузию, фазовые и химические превращения, эволюцию структуры); вязкими напряжениями называют те, которые линейно связаны со скоростями деформаций и т.д.

**Общие вопросы неравновесной термодинамики**

$$d\sigma_{ij}^e = \sum_{(\alpha,\beta)} \left( \frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right)_{T,C_k,Z_l} d\varepsilon_{\alpha\beta} + \left( \frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial T} \right)_{\varepsilon,C_k,Z_l} dT + \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial C_k} \right)_{\varepsilon,T,Z_l} dC_k + \sum_{(l)} \left( \frac{\partial \sigma_{ij}^e}{\partial Z_l} \right)_{\varepsilon,C_k,T} dZ_l .$$

То же относится к энтропии, химическим потенциалам компонентов и обобщенным термодинамическим силам  $b_l$ , сопряженным с дополнительными параметрами.

На основе уравнения Гиббса  $g = u - \rho^{-1} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} - Ts$  для энергии Гиббса

$$g = g(\sigma_{ij}^e, T, C_k, Z_l)$$

можем записать

$$d\varepsilon_{ij} = \sum_{(\alpha,\beta)} \left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \sigma_{\alpha\beta}^e} \right)_{T,C_k,Z_l} d\sigma_{\alpha\beta}^e + \left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial T} \right)_{\sigma,C_k,Z_l} dT + \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial C_k} \right)_{\sigma,T,Z_l} dC_k + \sum_{(l)} \left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial Z_l} \right)_{\sigma,C_k,T} dZ_l$$

или

$$d\varepsilon_{ij} = d\varepsilon_{ij}^r + d\varepsilon_{ij}^i, \tag{9}$$

откуда видно, что упругие напряжения приводят к появлению обратимых (упругих) деформаций. Все остальные (необратимые) деформации непосредственно связаны с протеканием в термодинамической системе разнообразных необратимых процессов. Сравнивая последние уравнения, можно сказать: изменение температуры приведет к появлению необратимых деформаций, если оно сопровождается необратимыми процессами (химическими и фазовыми превращениями и преобразованиями структуры). При постоянной температуре неупругие деформации в (9) определяются изменениями концентраций компонентов и дополнительных параметров,

$$(d\varepsilon_{ij}^i)_T = \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial C_k} \right) dC_k + \sum_{(l)} \left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial Z_l} \right) dZ_l .$$

Полагая, что термодинамическую систему можно характеризовать плотностью вакансий,

$$\rho_v = \rho_s - \rho > 0,$$

где  $\rho_s$  – плотность вещества в данной точке тела, такая, какой бы она была при отсутствии вакансий,  $\rho$  – плотность в данной точке реального твердого тела, их концентрация  $C_v$ , такая, что

$$\sum_{k=1}^n C_k = 1 + C_v ,$$

и соответствующими химическим потенциалом  $g_v$  и потоком массы, а также удельной площадью внутренних поверхностей раздела  $\eta$  (границ зерен) с удельной поверхностной энергией  $g_\eta$  (в отличие от вакансий, поверхности в балансе масс не участвуют), на основе уравнения Гиббса для энергии Гиббса найдем систему уравнений состояния в дифференциальной форме:

$$ds = \frac{C_\sigma}{T} dT + \rho^{-1} \alpha_{ij}^{(T)} d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n s_k^{(\sigma)} dC_k + s_v^{(\sigma)} dC_v + s_\eta^{(\sigma)} d\eta ,$$

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

$$dg_k = -s_k^{(\sigma)} dT - \alpha_{ij}^{(k)} \rho^{-1} d\sigma_{ij}^e + \sum_{j=1}^n \beta_j^{(k)} dC_j - \beta_v^{(k)} dC_v - \gamma_s^{(k)} d\eta, \quad (10)$$

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

$$dg_\eta = s_\eta^{(\sigma)} dT + \rho^{-1} \alpha_{ij}^{(s)} d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n \gamma_s^{(k)} dC_k + \gamma_s^{(v)} dC_v + \Omega d\eta,$$

где  $C_\sigma$  – теплоемкость при постоянстве напряжений;  $\alpha_{ij}^{(T)}$  – тензор коэффициентов теплового расширения;  $s_k^{(\sigma)}$ ;  $s_v^{(\sigma)}$ ;  $s_\eta^{(\sigma)}$  – удельные парциальные энтропии компонентов и вакансий; удельная энтропия поверхностей; верхний индекс « $\sigma$ » означает, что эти коэффициенты вычислены при условии постоянства напряжений;  $s_{ij\alpha\beta}$  – коэффициенты упругой податливости, образующие тензор четвертого ранга;  $\alpha_{ij}^{(k)}$ ,  $\alpha_{ij}^{(v)}$ ,  $\alpha_{ij}^{(s)}$  – тензоры коэффициентов концентрационного и структурного расширения, например,

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

(для них существуют способы приближенной оценки или экспериментального определения). Параметры  $\gamma_s^{(k)}$ ,  $\gamma_s^{(v)}$  характеризуют изменение химического потенциала компонента  $k$  и химического потенциала вакансий при изменении площади внутренних поверхностей,

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

эти же параметры описывают обратные эффекты, заключающиеся в изменении энергии внутренних поверхностей вследствие изменения концентрации компонентов и вакансий. Изменение энергии поверхности вследствие изменения ее собственной кривизны описывает параметр

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

Коэффициенты  $\beta_l^{(k)} = \frac{\partial g_k}{\partial C_l} = \frac{RT}{M_k C_k} g_{kl}$  включают так называемые термодинамические множители

$$g_{kl} = \delta_{kl} + \frac{C_k}{C_l} \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln C_l}, \quad (11)$$

конкретный вид которых зависит от коэффициентов активности  $\gamma_k$ . Последние, в свою очередь, определяются типом образуемого твердого раствора или химического соединения и могут быть теоретически определены при принятии определенных предположений о структуре среды [21,22]. Здесь  $M_k$  – молярные массы компонентов,  $\delta_{kl}$  – символ Кронекера,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

**Общие вопросы неравновесной термодинамики**

К системе термодинамических соотношений следует добавить уравнения баланса или уравнения механики сплошной среды в той или иной форме, содержащие полный тензор напряжений [6,7,10,18–20].

Компоненты тензора упругих напряжений следуют из (10).

Для вязких напряжений, как и для построения любых соотношений между обобщенными термодинамическими потоками (потоками тепла, массы, вакансий, поверхностей) и обобщенными термодинамическими силами (градиентами температуры, химических потенциалов), в локально-равновесной термодинамике используются теория Онзагера и условие неотрицательности производства энтропии. Для вывода уравнения баланса энтропии (который мы здесь не воспроизводим) используется уравнение Гиббса (7), записанное в форме

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} - \frac{\sigma_{ij}^e}{\rho T} \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} - \sum_{k=1}^n \frac{g_k}{T} \frac{dC_k}{dt} + \frac{g_v}{T} \frac{dC_v}{dt} + \frac{g_\eta}{T} \frac{d\eta}{dt} \quad (12)$$

и уравнения баланса для термодинамических переменных:  $u, C_k, \eta$  и  $C_v$ .

Уравнение баланса для энтропии имеет вид

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma_s,$$

где  $\mathbf{J}_s$  – поток энтропии,  $\sigma_s$  – ее производство в единице объема за единицу времени.

В соответствии со вторым законом термодинамики,  $\sigma_s \geq 0$ .

Выражение для  $\sigma_s$  содержит всю информацию о протекающих в термодинамической системе необратимых процессах.

Из неравенства (6), аналогично (12) следует

$$\frac{ds}{dt} > \frac{1}{T} \frac{du}{dt} - \frac{\sigma_{ij}^e}{\rho T} \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} - \sum_{k=1}^n \frac{g_k}{T} \frac{dC_k}{dt}.$$

Используя уравнения баланса для  $u, C_k$ , представим это неравенство в виде

$$\rho s > -\nabla \cdot \left( \frac{\mathbf{J}_T}{T} \right) + \frac{1}{T} [\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v} - \sigma^e \boldsymbol{\varepsilon}] + \frac{\dot{q}^i}{T}, \quad (13)$$

где  $\dot{q}^i$  – плотность внутренних источников тепла, которые могут иметь самую разную природу (есть следствие химических реакций, преобразований структуры, диффузионных процессов и т.п.). Конкретный вид второго слагаемого зависит от определения тензоров напряжений и деформаций и принятой для их описания системы отсчета. Неравенство (13) и есть одна из форм диссипативного неравенства Клаузиуса–Дюгема [7–9].

Заметим, что процедура учета дополнительных физических процессов с помощью введения новых параметров остается той же при рассмотрении сред с различными дефектами структуры. Отличие, конечно, всегда есть и связано оно не только со способом учета дополнительных параметров в уравнениях баланса. Эволюция каждого дополнительного параметра подчиняется своим закономерностям; для расчета или оценки кинетических параметров и коэффициентов переноса для каждого нового процесса следует использовать свои микроскопические или статистические и др. теории. Термодинамика в каждом случае дает лишь ограничения на вид конкретных функциональных зависимостей и на число независимых коэффициентов; позволяет предложить способ экспериментального определения различных параметров. С помощью термодинамической теории релаксации (идентичной по своей сути теории внутреннего трения) можно дать оценку изменению тех или иных макроскопических



свойств при учете (появлении) дополнительных необратимых процессов и соответствующих параметров, что и делают разные авторы.

### Примеры

#### 1. Диффузия по механизму внедрения

Для описания диффузии по механизму внедрения в бинарной системе при условии постоянства температуры, напряжений и площади внутренних поверхностей (или для диффузии в одиночном кристалле) требуется всего одно уравнение для потока, так как

$$C_1 + C_2 = 1; \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 = 0.$$

Это уравнение имеет вид

$$\mathbf{J}_1 = -\rho D_1 \nabla C_1. \quad (14)$$

Для многокомпонентной системы в этом случае имеем

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

где  $L_{kl}$  – феноменологические коэффициенты или

$$\mathbf{J}_k = -\rho \sum_{l=1}^{n-1} D_{kl} \nabla C_l, \quad (15)$$

где  $D_{kl}$  – парциальные коэффициенты диффузии,

$$D_{kl} = \sum_{j=1}^n \frac{L_{kj}}{T\rho} \frac{\partial g_j}{\partial C_l}.$$

Частные производные химических потенциалов по концентрациям следуют из уравнений (10):  $(\partial g_j / \partial C_l)_{T, \sigma, C_k, C_v, \eta} = \beta_l^{(j)}$  и не требуют дополнительного определения.

В теории диффузии, как правило, рассматривают два типа приближений: 1) раствор считается идеальным, и тогда  $\gamma_k \equiv 1$ ; 2) раствор – неидеальный\*, но перекрестными коэффициентами  $L_{kl}$  по сравнению с диагональными  $L_{kk}$  можно пренебречь. Последнее предположение обосновывается в статистической физике.

В первом случае имеем для  $k \neq l$

$$D_{kl} = D_{kl}^0 = \frac{1}{\rho} \frac{L_{kl} R}{C_l M_l} \quad (16)$$

и коэффициенты самодиффузии для  $k = l$

$$D_k^* = \frac{1}{\rho} \frac{L_{kk} R}{C_k M_k}. \quad (17)$$

Во втором случае найдем

$$D_{kl} = D_k^* g_{kl},$$

где  $g_{kl}$  определены формулой (11).

Фактически, определяя экспериментально коэффициенты диффузии, мы можем на основе представлений о структуре твердого раствора рассчитать все парциальные диффузионные коэффициенты. Формула (17) может служить для определения диагональных феноменологических коэффициентов.

\* Это имеет место для малых концентраций растворенных веществ в основе (растворителе) и фактически предполагает, что диффузия элементов каждого типа протекает независимо от наличия других компонентов.

**Диффузия по механизму внедрения**

**в среде с внутренними поверхностями и с учетом напряжений**

В соответствии с термодинамикой необратимых процессов при отсутствии внешних сил и постоянстве температуры для потоков компонентов и поверхностей справедливы соотношения

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_k &= -\rho \sum_{m=1}^{n-1} D_{km} \nabla C_m - \rho D_{ks} \nabla \eta + B_{ij}^{(k)} \nabla \sigma_{ij}, \\ \mathbf{J}_s &= -\sum_{m=1}^{n-1} D_{sm} \nabla C_m - D_{ss} \nabla \eta + B_{ij}^{(s)} \nabla \sigma_{ij}, \end{aligned} \quad (18)$$

где  $D_{km}$  – обобщенные парциальные коэффициенты диффузии;  $D_{ks}$  – коэффициенты диффузии по границам раздела;  $D_{sj}$  – коэффициенты миграции внутренних поверхностей вследствие наличия градиентов концентраций диффундирующих компонентов;  $D_{ss}$  – есть коэффициент миграции внутренних поверхностей вследствие их неоднородного распределения в объеме поликристалла. Все эти коэффициенты явно включают в себя параметры, определенные системой (10), и феноменологические коэффициенты, описывающие взаимодействие концентраций компонентов и внутренних поверхностей –  $L_{kl} = L_{lk}, L_{ks} = L_{sk}, L_{ss}$ . Коэффициенты диффузии имеют тот же смысл, который им придается в литературе по физике, посвященной изучению диффузии в объеме и по границам зерен, и принципиально могут быть определены на основе экспериментальных данных о распределении концентраций в тех или иных процессах или на основе независимых теоретических представлений [14,23].

Коэффициенты переноса компонентов и поверхностей под действием напряжений зависят от тех же параметров, что и коэффициенты диффузии, и от «структурных» коэффициентов, т.е. не являются новыми,

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

В анизотропной среде все коэффициенты переноса являются тензорами второго ранга. Если среда изотропная, то система коэффициентов переноса существенно упрощается. Например, для коэффициентов переноса под действием напряжений имеем

$$B_{ij}^{(k)} = B_k \delta_{ij} = \left( \sum_{l=1}^n \frac{L_{kl}}{T\rho} \alpha_k + \frac{L_{ks}}{T\rho} \alpha_s \right) \delta_{ij}; \quad (19)$$

$$B_{ij}^{(s)} = B_s \delta_{ij} = \left( \sum_{l=1}^n \frac{L_{sl}}{T\rho} \alpha_l + \frac{L_{ss}}{T\rho} \alpha_s \right) \delta_{ij}, \quad (20)$$

так как в этом случае  $\alpha_{ij}^{(k)} = \alpha_k \delta_{ij}$  и  $\alpha_{ij}^{(s)} = \alpha_s \delta_{ij}$ .

Последние слагаемые в правой части уравнений для потоков (18) принимают в этом случае вид  $B_k \nabla \sigma_{kk}$  и  $B_s \nabla \sigma_{kk}$  соответственно.

В частном случае идеального раствора парциальные коэффициенты диффузии  $D_{km}$  и коэффициенты миграции поверхностей  $D_{sj}$  с учетом (16) принимают вид

$$\begin{aligned} D_{km} &= D_{km}^0 - \frac{L_{ks}}{T\rho} \gamma_s^{(m)}, \quad k \neq m \quad \text{и} \quad D_{kk} = D_k^* - \frac{L_{ks}}{T\rho} \gamma_s^{(k)}, \quad k = m, \\ D_{sj} &= \frac{L_{sj} R}{C_j M_j} - \frac{L_{ss}}{T} \gamma_s^{(j)}. \end{aligned} \quad (21)$$

Коэффициенты  $D_{ks}, D_{ss}$  записываются следующим образом:

$$D_{ks} = -\frac{1}{T\rho} \left( \sum_{j=1}^n L_{kj} \gamma_s^{(j)} + L_{ks} \Omega \right); \quad (22)$$

$$D_{ss} = -\frac{1}{T} \left( \sum_{k=1}^n L_{sk} \gamma_s^{(k)} + L_{ss} \Omega \right). \quad (23)$$

Коэффициенты переноса компонентов под действием напряжений с учетом (21) можно представить в форме

$$B_k = \sum_{l=1}^n \alpha_l \frac{C_l M_l D_{kl}^0}{RT} + \frac{L_{ks}}{T\rho} \alpha_s = B_k^0 + \frac{L_{ks}}{T\rho} \alpha_s, \quad (24)$$

а коэффициенты  $B_s$  остаются прежними (20).

В случае неидеального раствора, пренебрегая перекрестными коэффициентами  $L_{kj}$  по сравнению с диагональными  $L_{kk}$ , запишем

$$D_{km} = D_k^* g_{km} - \frac{L_{ks}}{T\rho} \gamma_s^{(m)}; \quad D_{ks} = -D_k^* \gamma_s^{(k)} \frac{C_k M_k}{RT} - \frac{L_{ks} \Omega}{T\rho};$$

$$D_{sj} = \frac{1}{T} \left( \sum_{k=1}^n L_{sk} \frac{RT}{M_k C_k} g_{kj} - L_{ss} \gamma_s^{(j)} \right). \quad (25)$$

Для коэффициентов переноса под действием напряжений найдем

$$B_k = \frac{D_k^* M_k C_k}{RT} \alpha_k + \frac{L_{ks}}{T\rho} \alpha_s. \quad (26)$$

Коэффициенты (20), (23) не изменяются.

Полагая, что коэффициенты диффузии по границам известны из эксперимента или рассчитаны на основе известных моделей для отдельно взятых границ [23], найдем, что коэффициенты переноса под действием напряжений вполне могут быть рассчитаны для любого приближения (идеального и неидеального растворов).

### Диффузия в двухкомпонентной системе

Рассмотрим диффузию в двухкомпонентной системе с внутренними поверхностями при условии постоянства напряжений и температуры. Такая ситуация может возникнуть при изучении насыщения металла азотом или углеродом или диффузионного взаимодействия двух материалов, когда формирование диффузионной зоны в одном материале определяется диффузией единственного элемента, находящегося в другом материале в избытке. Деформации могут быть рассчитаны на основе уравнений (10). В этом случае мы имеем систему уравнений для потоков вида

$$\mathbf{J}_1 = -D_{11} \nabla C_1 - D_{1s} \nabla \eta, \text{ или } \mathbf{J}_2 = -D_{22} \nabla C_2 - D_{2s} \nabla \eta,$$

$$\mathbf{J}_s = -D_{s1} \nabla C_1 - D_{ss} \nabla \eta \text{ или } \mathbf{J}_s = -D_{s2} \nabla C_2 - D_{ss} \nabla \eta \quad (27)$$

с коэффициентами переноса

$$D_{11} = D_1^* g_{11} - \frac{L_{1s}}{T\rho} \gamma_s^{(1)}, \text{ или } D_{22} = D_2^* g_{22} - \frac{L_{2s}}{T\rho} \gamma_s^{(2)};$$

$$D_{1s} = -\left[ D_1^* \gamma_s^{(1)} \frac{C_1 M_1}{RT} + \frac{L_{1s}}{T\rho} \Omega \right], \text{ или } D_{2s} = -\left[ D_2^* \gamma_s^{(2)} \frac{C_2 M_2}{RT} + \frac{L_{2s}}{T\rho} \Omega \right]; \quad (28)$$

**Общие вопросы неравновесной термодинамики**

$$D_{s1} = \frac{1}{T} \left[ L_{s1} \frac{RT}{M_1 C_1} g_{11} + L_{s2} \frac{RT}{M_2 C_2} g_{21} - L_{ss} \gamma_s^{(1)} \right], \text{ или}$$

$$D_{s2} = \frac{1}{T} \left[ L_{s1} \frac{RT}{M_1 C_1} g_{12} + L_{s2} \frac{RT}{M_2 C_2} g_{22} - L_{ss} \gamma_s^{(2)} \right];$$

$$D_{ss} = -\frac{1}{T} \left[ L_{s1} \gamma_s^{(1)} + L_{s2} \gamma_s^{(2)} + L_{ss} \Omega \right].$$

Выражения (27)–(28) имеют место в случае диффузии по механизму внедрения в приближении неидеального раствора, т.е. в отличие от (14) для решения задачи нам потребуются два уравнения для потоков и, следовательно, два уравнения диффузии.

Как правило, коэффициенты диффузии по границам зерен на несколько порядков превышают коэффициенты объемной диффузии  $D_{js} \gg D_{jk}$ , а коэффициенты, описывающие миграцию границ вследствие наличия градиента концентраций, существенно превышают  $D_{ss}$ . В результате наблюдаемые процессы диффузионного переноса будут описываться уравнениями

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{eff} \frac{\partial \eta}{\partial x} \right); \quad \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_s \frac{\partial C_k}{\partial x} \right), \text{ причем } D_{eff} D_s > 0.$$

Это будет иметь место, например, при насыщении металла примесью, нерастворимой в нем (в объеме) в обычных условиях.

В общем случае, полагая, что коэффициенты диффузии по границам зерен  $D_{1s}$  и  $D_{2s}$ , а также коэффициенты миграции поверхностей под действием градиентов концентраций известны из эксперимента, из третьего и четвертого уравнений (28) найдем феноменологические коэффициенты  $L_{1s} = L_{s1}$  и  $L_{2s} = L_{s2}$ . Тогда пятое или шестое уравнения этой системы позволят найти коэффициент  $L_{ss}$ . Например, используя пятое уравнение, найдем

$$L_{ss} = -\frac{T}{\gamma_s^{(1)}} \left[ D_{s1} + \frac{\rho}{\Omega} \left( g_{11} D_1^* \gamma_s^{(1)} + g_{21} D_2^* \gamma_s^{(2)} \right) + \frac{RT\rho}{\Omega} \left( \frac{g_{11}}{M_1 C_1} D_{1s} + \frac{g_{21}}{M_2 C_2} D_{2s} \right) \right].$$

Эти равенство позволят определить коэффициент миграции поверхностей  $D_{ss}$ . Таким образом, все коэффициенты переноса для бинарной системы определены.

Аналогично можно показать, что четырех коэффициентов переноса достаточно для описания диффузии в бинарной системе и при условии  $d\sigma_{ij} \neq 0$ .

**Диффузия по вакансионному механизму**

При условиях

$$d\sigma_{ij}^e = 0, \quad dT = 0, \quad d\eta = 0 \tag{30}$$

для вакансионного механизма диффузии изменение энтропии, компонент тензоров деформаций и химического потенциала (энергии) поверхностей может быть связано с эволюцией полей концентраций и вакансий в процессе диффузии. В системе  $n$  компонент и вакансий независимы только  $n$  величин. Для потоков компонент справедливы равенства

$$\mathbf{J}_k = -\rho \sum_{i=1}^n D_{ki} \nabla C_i, \tag{31}$$

где  $D_{ki} = \sum_{j=1}^n \frac{RL_{kj}}{m_j C_j \rho} f_{ji}$  – парциальные коэффициенты диффузии. При условии для коэффициентов Онзагера  $L_{ij} = L_{ji} \ll L_{kk}$ , которое обосновывается в статистической термодинамике и для этого механизма диффузии, но  $L_{iv} = L_{vi} \neq 0$ , имеем  $D_{ki} = D_k^* f_{ki}$ , где  $D_k^*$  – коэффициенты самодиффузии. Величины

$$f_{ji} = g_{ji} + \frac{m_j}{m_{cp}} \frac{C_j}{C_v} (g_{vi} + 1) \quad (32)$$

есть обобщенные термодинамические множители;  $g_{vi} = \delta_{vi} + \frac{C_v \partial \ln \gamma_v}{C_i \partial \ln C_i}$ . В (10)

$$\beta_v^{(k)} = \frac{RT}{m_{cp} C_v} (g_{vk} + 1); \beta_v = \frac{RT}{m_{cp} C_v} g_{vv}; g_{vv} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_v}{\partial \ln C_v}.$$

Часто принимают, что  $g_v = RT \ln [C_v / C_v^{eq}]$ ,  $C_v^{eq}$  – равновесное значение концентрации вакансий.

При условии  $m_j \approx m_{cp}$ , т.е. 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 (в известных теориях концентрации вакансий и их плотности принимаются отрицательными, например, [17]).

### Самодиффузия

Самодиффузия в металлических системах идет при участии вакансий даже тогда, когда они находятся в равновесии. Для описания самодиффузии рассмотрим термодинамическую систему, состоящую 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

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -\rho D_{11} \nabla C_1 - \rho D_{1s} \nabla \eta + B_1 \nabla \sigma_{kk}^e, \\ \mathbf{J}_s &= -D_{s1} \nabla C_1 - D_{ss} \nabla \eta + B_s \nabla \sigma_{kk}^e, \end{aligned} \quad (33)$$

где

$$\begin{aligned} D_{11} &= \frac{L_{11} R f_{11}}{\rho m_1 C_1} - \frac{L_{1s}}{T \rho} \gamma_s^{(1)}, \quad D_{1s} = -\frac{1}{T \rho} [L_{11} (\gamma_s^{(1)} + \gamma_s^{(v)}) + L_{1s} \Omega], \\ D_{s1} &= \frac{L_{s1} R f_{11}}{m_1 C_1} - \frac{L_{ss}}{T} \gamma_s^{(1)}, \quad D_{ss} = -\frac{1}{T} [L_{s1} (\gamma_s^{(1)} + \gamma_s^{(v)}) + L_{ss} \Omega], \\ B_1 &= \frac{3}{T \rho} [L_{11} (\alpha_1 + \alpha_v) + L_{1s} \alpha_s], \quad B_s = \frac{3}{T \rho} [L_{s1} (\alpha_1 + \alpha_v) + L_{ss} \alpha_s]. \end{aligned} \quad (34)$$

Среди шести коэффициентов переноса (34) не все являются независимыми.

Так, если имеется одиночный кристалл, не содержащий внутренних поверхностей раздела, и вакансии находятся в равновесии, то мы имеем уравнение (14), где  $D_1 = D_1^*$  – коэффициент самодиффузии в условиях равновесности вакансий. Следовательно, из (17) для  $k = 1$  находим

**Общие вопросы неравновесной термодинамики**

$$L_{11} = \frac{D_1^* C_1 m_1 \rho}{R}. \quad (35)$$

Если вакансии неравновесны, то

$$\mathbf{J}_1 = -\rho D_1^* f_{11} \nabla C_1, \quad (36)$$

где  $f_{11} = g_{11} + \frac{C_1}{C_V} (g_{v1} + 1)$ .

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, например, с помощью теории Фишера [23]), найдем феноменологические коэффициенты  $L_{1s} = L_{s1}$ :

$$L_{1s} = -\frac{T\rho}{\Omega} \left[ \frac{D_1^* C_1 m_1}{RT} (\gamma_s^{(l)} + \gamma_s^{(v)}) + D_{1s} \right]. \quad (37)$$

Используя (36) и (37), определим коэффициент объемной диффузии

$$D_{11} = D_1^* f_{11} + \frac{\gamma_s^{(l)}}{\Omega} D_{1s} \left[ \frac{D_1^* C_1 m_1}{D_{1s} RT} (\gamma_s^{(l)} + \gamma_s^{(v)}) + 1 \right]. \quad (38)$$

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  $\gamma_s^{(l)}/\Omega \ll 1$ . 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 феноменологический коэффициент  $L_{ss}$ , который следует из выражения для  $D_{s1}$ , и уравнение (37), найдем коэффициент  $D_{ss}$ , а затем коэффициенты переноса под действием напряжений:

$$\begin{aligned} D_{ss} &= \frac{\Omega}{\gamma_s^{(l)}} D_{s1} + D_{1s} \left[ (\gamma_s^{(l)} + \gamma_s^{(v)}) \frac{\rho}{\Omega} + \frac{RT}{m_1 C_1} \frac{f_{11} \rho}{\gamma_s^{(l)}} \right] + \\ &+ D_1^* (\gamma_s^{(l)} + \gamma_s^{(v)}) \left[ \frac{f_{11} \rho}{\gamma_s^{(l)}} + \frac{C_1 m_1 \rho}{RT \Omega} (\gamma_s^{(l)} + \gamma_s^{(v)}) \right], \\ B_1 &= 3(\alpha_1 + \alpha_v) \frac{D_1^* C_1 m_1}{RT} - \frac{3\alpha_s}{\Omega} D_{1s} \left[ \frac{D_1^* C_1 m_1}{D_{1s} RT} (\gamma_s^{(l)} + \gamma_s^{(v)}) + 1 \right], \\ B_s &= -3 \left\{ D_{1s} \left( \frac{\alpha_1 + \alpha_v}{\Omega} + \frac{\alpha_s}{\gamma_s^{(l)}} \frac{f_{11}}{\Omega} \frac{RT}{m_1 C_1} \right) + \frac{\alpha_s}{\rho \gamma_s^{(l)}} D_{s1} + \right. \\ &\left. + D_1^* \frac{\gamma_s^{(l)} + \gamma_s^{(v)}}{\Omega} \left[ \frac{(\alpha_1 + \alpha_v) C_1 m_1}{RT} + \frac{\alpha_s}{\gamma_s^{(l)}} f_{11} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (39)$$

Таким образом, из шести коэффициентов переноса независимы всего три –  $D_1^*$ ,  $D_{1s} \neq D_{s1}$ . 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  $\nabla\eta = 0$ , что 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. Тогда запишем

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

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

где  $\delta = \frac{D_1^* C_1 m_1}{D_{1s} RT} (\gamma_s^{(1)} + \gamma_s^{(v)}) + 1$ . По определению,  $\Omega \geq 0$  причем  $\Omega \sim r^2$ . Так как

$D_1^*/D_{1s} \ll 1$ , то стоит ожидать, что  $\delta$  – 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  $\delta$  эффективный коэффициент диффузии принципиально может быть как меньше коэффициента поверхностной диффузии, так и больше его. Характер изменения эффективного коэффициента переноса под действием напряжений может быть различным в зависимости от знака коэффициента  $\alpha_s$ , что, по-видимому, зависит от структуры поверхностей раздела. Если

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

коэффициент  $B_{eff}$  меняет знак, и мы можем прийти к аномальному ускорению массопереноса, наблюдаемому в наноструктурных материалах [24,25].

### Библиографический список

1. Князева А.Г. Перекрестные эффекты в твердых средах с диффузией // ПМТФ. – 2003. – Т. 44, № 3. – С. 85–99.
2. Князева А.Г. Перекрестные эффекты в ходе твердофазных превращений // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – Т. 10. – № 4. – С. 103–109.
3. Князева А.Г. О моделировании необратимых процессов в материалах с большим числом внутренних поверхностей // Физическая мезомеханика. – 2003. – Т. 6. – № 5. – С. 11–27.
4. Knyazeva A.G. Model of medium with diffusion and internal surfaces and some applied problems // Mater. Phys. Mech. – 2004. – Vol. 7. – № 1. – P.29–36.
5. Князева А.Г. Диффузия по вакансионному механизму в материалах с большим числом внутренних поверхностей // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – № 3. – С. 233–242.
6. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. – М.: Мир, 1964. – 456 с.

**Общие вопросы неравновесной термодинамики**

7. Kuiken, Gerard D.C. Thermodynamics of irreversible processes. Applications to diffusion and rheology / J Wiley and sons: Chichester-Ney York – Brisbane – Toronto – Singapore. – 1994. – P. 425.
8. Mushik W., Papenfuss C., Ehrentraut H. Concepts of Continuum Thermodynamics. – Berlin: Technische Universität, 1996. – 100 p.
9. Петров Н., Бранков Й. Современные проблемы термодинамики. – М.: Мир, 1986. – 288 с.
10. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. – М.: Мир, 1973. – 280 с.
11. Путилов К.А. Термодинамика. – М.: Наука, 1971. – 375 с.
12. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. – М.: Мир, 2002. – 461 с.
13. Сычев А.В. Сложные термодинамические системы. – М.: Наука, 1980. – 208 с.
14. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. – М.: Metallurgiya, 1974. – 280 с.
15. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. – М.: Наука, 1979. – 343 с.
16. Любов Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. – М.: Наука, 1981. – 296 с.
17. Еремеев В.С. Диффузия и напряжения. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 182 с.
18. Nettleton R.E., Sobolev S.L. Application of extended Thermodynamics to chemical, rheological, and transport processes: a special survey. Part 1. Approaches and scalar rate processes // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. – 1995. – Vol.20. – № 3. – P.205–229; Part 2. Vector transport processes, shear relaxation and rheology // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. – 1995. – Vol.20. – № 4. – P.297–331; Part 3. Wave phenomena // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. – 1996. – Vol.21. – № 1. – P.1–16.
19. Maugin Gerard A., Muschik W. Thermodynamics with Internal Variables. Part 1. General Concepts // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. – 1994. – Vol.19. – № 3. – P. 217–249; Part 2. General Concepts // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. – 1994. – Vol.19. – № 3. – P. 250–289.
20. Седов Л.И. Механика сплошной среды: В 2 т. – М.: Наука, Т. 1. – 536 с. – Т. 2. – 584 с.
21. Кожеуров В.А. Статистическая термодинамика. – М.: Metallurgiya, 1975. – 175 с.
22. Вагнер К. Термодинамика сплавов. – М.: Metallurgizdat, 1957. – 179 с.
23. Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз. – М.: Машиностроение, 1991. – 448 с.
24. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Ю.Р. Колобов, Р.З. Валиев, Г.П. Грабовецкая и др. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.
25. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2001. – 224 с.

Получено 15.07.05.