

А.Г. Князева^{1,2}, В.Н. Демидов^{1,2}

Национальный исследовательский Томский
политехнический университет¹, Томск, Россия
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН², Томск, Россия

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА ДЛЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО ДЕФОРМИРУЕМОГО СПЛАВА

Представлены соотношения обобщенных сил, удобные при выводе выражений для потоков тепла и массы в деформируемых средах. Подробный вывод уравнений для потоков дан на примере бинарных и трехкомпонентных систем. На основе термодинамики необратимых процессов и теории Онзагера показано, что число независимых коэффициентов переноса уменьшается при учете симметрии обобщенных дифференциальных уравнений состояния. Даны формулы для всех коэффициентов переноса, связывающие их с независимо определяемыми параметрами: коэффициентами самодиффузии, коэффициентами концентрационного расширения и коэффициентами S_{ore} . Сделаны численные оценки коэффициентов.

Ключевые слова: диффузия, термодиффузия, бародиффузия, термодинамика необратимых процессов, коэффициенты переноса, бинарные и трехкомпонентные системы.

A.G. Knyazeva^{1,2}, V.N. Demidov^{1,2}

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia¹
Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, Russia²

FACTORS OF CARRYING OVER FOR THE THREE-COMPONENTIAL DEFORMABLE ALLOY

Parities for the generalized forces, convenient for a conclusion of expressions for streams of heat and weight in deformable environments are presented. The detailed conclusion of the equations for streams is given on an example of binary and three-componental systems. On the basis of thermodynamics of irreversible processes and the theory of Onzagera it is shown that the number of independent factors of carrying over decreases at the account of symmetry of the generalized differential equations of a condition. Formulas for all factors of the carrying over, connecting them with independently defined parameters are given: in self-diffusion factors, in factors of concentration expansion and in factors Rubish. Numerical estimations of factors are made.

Keywords: diffusion, thermodiffusion, barodiffusion, thermodynamics of irreversible processes, carrying over factors, binary and three-componental systems.

Введение

Описание процессов переноса в неравновесных условиях привлекает внимание многих исследователей, что связано в первую очередь с практическими приложениями. В неравновесных условиях поверхно-

стной обработки материалов с использованием потоков частиц, обладающих высокой энергией (ионов, электронов), лазерного излучения, при осаждении покрытий из газовой фазы и плазмы, диффузия, связанная с иными видами переноса, зависит от эволюции всех переменных состояния. Даже если все протекающие в неравновесных условиях явления разной физической природы имеют разные характерные пространственные и временные масштабы, они оказывают влияние друг на друга, и это необходимо учитывать при математическом моделировании.

Известно, что диффузионные потоки элементов зависят не только от градиентов концентраций. Перенос массы может быть связан и с наличием в системе градиента температуры или градиента давления. Внешние поля (электрическое, магнитное, гравитационное) также оказывают влияние на механизм массопереноса. Выражения для диффузионных потоков с использованием аппарата термодинамики необратимых процессов выводились неоднократно как для газов и жидкостей, так и для твердых тел.

Тем не менее при исследовании частных задач возникают вопросы, которые связаны как с невозможностью найти все коэффициенты переноса в имеющейся в распоряжении справочной литературе, так и с невозможностью их непосредственного расчета из так называемых первых принципов, за которым не стояли бы достаточно жесткие ограничения. Излишняя поспешность в выводе формул часто приводит к «переопределенности» систем коэффициентов переноса: независимых среди них оказывается много больше, чем должно быть вследствие принципов симметрии в перекрестных явлениях [1]. Но даже принципа симметрии Кюри, который авторы [1] называют четвертым постулатом термодинамики необратимых процессов (ТНП), оказывается недостаточно для уменьшения числа коэффициентов, которые требуется определить из дополнительных предположений. В теории диффузии в сплавах для этой цели привлекают приближения «идеального», «неидеального», «регулярного» растворов; теорию Вагнера [2] (кстати, также обладающую внутренней симметрией) и т.д.

Покажем далее, что «симметрия» дифференциальных уравнений состояния, следующих из уравнения Гиббса (записанного в любой форме), также приводит к сокращению числа независимых коэффициентов. Последовательный вывод формул для диффузионных потоков позволяет продемонстрировать, что учитывать прямой эффект (ска-

жем, термодиффузию) и «отбрасывать» как несущественную вещь эффект обратный (диффузионную теплопроводность) некорректно.

Переопределение потоков в ТНП

Производство энтропии, связанное с явлениями теплопроводности и диффузии, имеет вид

$$\sigma_s = -\frac{1}{T} \left[\mathbf{J}_T \cdot \frac{\nabla T}{T} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \left(T \nabla \left(\frac{g_k}{T} \right) - \mathbf{F}_k \right) \right], \quad (1)$$

$$\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k = 0, \quad (2)$$

где \mathbf{J}_T – поток тепла, \mathbf{J}_k – диффузионные потоки компонентов, число которых n ; g_k – их химические потенциалы или парциальные химические энергии (энергии Гиббса), \mathbf{F}_k – составляющая вектора внешних массовых сил, действующих на компоненту с номером k . Обобщенная сила, сопряженная потоку тепла, есть

$$X_T = -\frac{\nabla T}{T}.$$

Потоку массы соответствует обобщенная сила

$$X_k = -\left(T \nabla \left(\frac{g_k}{T} \right) - \mathbf{F}_k \right).$$

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

Для удобства представления результатов и записи уравнений переноса потоки и «обобщенные термодинамические силы», входящие в (1), переопределяют [3, 4].

Так как

$$T \nabla \left(\frac{g_k}{T} \right) \equiv T \left[\frac{(\nabla g_k)_T}{T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial g_k}{\partial T} \right) \nabla T - g_k \frac{\nabla T}{T^2} \right],$$

$$\left(\frac{\partial g_k}{\partial T} \right)_{C_k} = -s_k,$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial g_k}{\partial T} \right) \nabla T - g_k \frac{\nabla T}{T^2} \equiv -\frac{1}{T^2} [s_k T + g_k] \nabla T = -\frac{h_k}{T^2} \nabla T,$$

то

$$\sigma_s = -\frac{1}{T} \left[\mathbf{J}_q \frac{\nabla T}{T} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \left((\nabla g_k)_T - \mathbf{F}_k \right) \right],$$

где s_k – парциальные энтропии, h_k – парциальные энтальпии компонентов, C_k – их массовые концентрации.

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_T - \sum_{k=1}^n h_k \mathbf{J}_k \quad (3)$$

новое определение потока тепла. Очевидно, что такое переопределение не меняет ни производства энтропии (оставляя его инвариантным), ни потока энтропии.

Принимая гипотезу Онзагера о линейной связи потоков и сил, обеспечивающую неотрицательность производства энтропии, запишем

$$\mathbf{J}_q = L_{qq} \mathbf{X}_T + \sum_{k=1}^n L_{qk} \mathbf{X}_k, \quad (4)$$

$$\mathbf{J}_k = L_{kq} \mathbf{X}_q + \sum_{j=1}^n L_{kj} \mathbf{X}_j, \quad (5)$$

где

$$\mathbf{X}_q = -\frac{\nabla T}{T^2}, \quad \mathbf{X}_k = \left[\mathbf{F}_k - (\nabla g_k)_T \right] \frac{1}{T}.$$

В рамках расширенной термодинамики [5] и теории термоупругой диффузии [6] обобщением (4), (5) будут соотношения

$$\mathbf{J}_q = L_{qq} \mathbf{X}_T + \sum_{k=1}^n L_{qk} \mathbf{X}_k + t_q \frac{d\mathbf{J}_q}{dt}, \quad (6)$$

$$\mathbf{J}_k = L_{kq} \mathbf{X}_q + \sum_{j=1}^n L_{kj} \mathbf{X}_j + t_k \frac{d\mathbf{J}_k}{dt}, \quad (7)$$

где t_q, t_k – времена релаксации к равновесному протеканию соответствующих процессов, $k = 1, 2, \dots, n$. Наиболее распространенными являются теории с одним временем релаксации:

$$t_k = t_q = t_r.$$

Феноменологические коэффициенты (коэффициенты Онзагера), обладающие свойством симметрии

$$L_{kj} = L_{jk}; L_{qk} = L_{kq},$$

могут быть определены на основе эксперимента или рассчитаны с использованием тех или иных гипотез о структуре вещества и характере взаимодействия частиц. Матрица коэффициентов является положительно определенной, что опять же есть следствие неотрицательности производства энтропии.

Так как не все потоки независимы, вместо (6), (7) найдем

$$\mathbf{J}_k = \sum_{i=1}^{n-1} L_{ki}(\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_n) + L_{kq}\mathbf{X}_q + t_k \frac{d\mathbf{J}_k}{dt}, \quad (8)$$

$$\mathbf{J}_q = \sum_{i=1}^{n-1} L_{qi}(\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_n) + L_{qq}\mathbf{X}_q + t_q \frac{d\mathbf{J}_q}{dt}. \quad (9)$$

При описании неизотермической диффузии вводят в рассмотрение теплоты переноса Q_k^* так, чтобы они удовлетворяли системе уравнений

$$L_{iq} = L_{qi} = \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} Q_k^*.$$

В силу свойств матрицы коэффициентов Онзагера эта система уравнений имеет единственное решение.

Определение коэффициентов переноса дадим для самых простых систем – бинарных и трехкомпонентных. Обобщение не представляет особого труда и может быть сделано аналогично.

Заметим, что в литературе имеются многочисленные описания явлений термодиффузии и диффузионной теплопроводности для условий $p = \text{const}$, а также явлений бародиффузии или диффузии под действием градиента напряжений в условиях $T = \text{const}$. Простое «суммирование явлений» приводит к потере слагаемых или к появлению «лишних» независимых коэффициентов.

Бинарная система

Пусть $t_q = t_k = 0$ и имеется два компонента. Тогда из (7), (8) найдем

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_1 &= L_{11}(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2) + L_{1q}\mathbf{X}_q, \\ \mathbf{J}_q &= L_{q1}(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_2) + L_{qq}\mathbf{X}_q.\end{aligned}$$

Подставим в последние равенства выражения для термодинамических сил:

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_1 &= \frac{L_{11}}{T}(\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_2 + (\nabla g_1)_T - (\nabla g_2)_T) + L_{1q} \frac{\nabla T}{T^2}, \\ \mathbf{J}_q &= \frac{L_{q1}}{T}(\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_2 + (\nabla g_1)_T - (\nabla g_2)_T) + L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2}.\end{aligned}$$

Энергия Гиббса g системы является функцией температуры, компонент тензора напряжений и состава. В этом случае [7, 8] можем записать

$$\begin{aligned}(\nabla g_1)_T &= -\rho^{-1}\alpha_{ij}^1 \nabla \sigma_{ij}^e + \beta_1^1 \nabla C_1 + \beta_2^1 \nabla C_2, \\ (\nabla g_2)_T &= -\rho^{-1}\alpha_{ij}^2 \nabla \sigma_{ij}^e + \beta_1^2 \nabla C_1 + \beta_2^2 \nabla C_2,\end{aligned}$$

где

$$\beta_j^k = \left(\frac{\partial g_k}{\partial C_j} \right)_{T, \sigma_{ii}} = \frac{RTg_{kj}}{m_k C_k}, \quad (10)$$

$\beta_j^k = \beta_k^j$ (как смешанные производные от непрерывной функции). Термодинамические множители g_{kj} зависят от типа раствора, соединения и т.д.

$$g_{jk} = \delta_{jk} + \frac{C_j}{C_k} \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial \ln C_k}, \quad (11)$$

где γ_j – коэффициенты активности, m_k – молярные массы компонентов.

Следовательно, с учетом того, что $\nabla C_1 = -\nabla C_2$, термодинамическая сила, вызывающая диффузию, будет иметь вид

$$\mathbf{X}_D = \left[\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_2 + \frac{\alpha_{ij}^1 - \alpha_{ij}^2}{\rho} \nabla \sigma_{ij}^e - (\beta_1^1 - \beta_2^1 - \beta_1^2 + \beta_2^2) \nabla C_1 \right] \frac{1}{T}. \quad (12)$$

Термодинамическая сила, сопряженная потоку тепла, не изменяется.

Для изотропной среды тензор коэффициентов концентрационного расширения имеет простой вид

$$\alpha_{ij}^k = \alpha_k \delta_{ij}.$$

Так как коэффициенты β_j^k – симметричны, найдем

$$\frac{g_{12}}{m_1 C_1} = \frac{g_{21}}{m_2 C_2} \quad \text{или}$$

$$\frac{C_1}{C_2} \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln C_2} = \frac{C_2}{C_1} \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln C_1}.$$

Следовательно,

$$\mathbf{X}_D = \left[\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_2 + \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\rho} \nabla \sigma_{ij}^e - \frac{RT}{m_1 C_1} \left(g_{11} - 2g_{12} + \frac{m_1 C_1}{m_2 C_2} g_{22} \right) \nabla C_1 \right] \frac{1}{T}. \quad (13)$$

В частном случае идеального раствора (это приближение хорошо работает при малых значениях концентрации примеси, но часто с успехом используется и для неидеальных систем)

$$g_{11} = g_{22} = 1; \quad g_{12} = g_{21} = 0.$$

В соответствии с теорией [3] феноменологический коэффициент L_{11} определяется через коэффициент самодиффузии (на основе сравнения с законом Фика):

$$L_{11} = \frac{\rho D_{11}^0 m_1 C_1}{R}. \quad (14)$$

Аналогично вводим коэффициент теплопроводности (на основе сравнения с законом Фурье):

$$\frac{L_{qq}}{T^2} = \lambda_T.$$

Тогда в приближении идеального раствора получаем следующие соотношения для потоков:

$$\mathbf{J}_1 = \frac{\rho D_{11}^0 m_1 C_1}{RT} \left(\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_2 + \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\rho} \nabla \sigma_{kk}^e - \frac{RT}{m_1 C_1} \left(1 + \frac{m_1 C_1}{m_2 C_2} \right) \nabla C_1 \right) + L_{1q} \frac{\nabla T}{T^2},$$

$$\mathbf{J}_q = \frac{L_{q1}}{T} \left(\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_2 + \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\rho} \nabla \sigma_{kk}^e - \frac{RT}{m_1 C_1} \left(1 + \frac{m_1 C_1}{m_2 C_2} \right) \nabla C_1 \right) - \lambda_T \nabla T.$$

Коэффициент переноса под действием напряжений, определяемый равенством

$$B_1 = \frac{D_{11}^0 m_1}{RT} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (15)$$

производный от других параметров.

Коэффициент диффузии в приближении идеального раствора

$$D_1 = D_{11}^0 \left(1 + \frac{m_1 C_1}{m_2 C_2} \right). \quad (16)$$

Коэффициент L_{1q} обычно представляют так [4]:

$$\frac{L_{1q}}{T^2} = C_1 D_T \rho,$$

где D_T – коэффициент термодиффузии. Иногда более удобным оказывается введение коэффициента S_{ore} (размерность коэффициента S_{ore} есть K^{-1})

$$S_T = \frac{D_T}{D_1}.$$

Следовательно,

$$L_{q1} = T^2 C_1 D_T \rho = T^2 C_1 D_1 S_T \rho.$$

В результате имеем

$$\mathbf{J}_1 = -\rho D_1 \nabla C_1 + B_1 C_1 \nabla \sigma_{kk}^e - C_1 D_1 S_T \rho \nabla T + \frac{\rho D_{11}^0 m_1 C_1}{RT} (\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_2), \quad (17)$$

$$\mathbf{J}_q = -\lambda_T \nabla T - D_1 Q_1^* \nabla C_1 + C_1 D_1 T S_T \left[(\alpha_1 - \alpha_2) \nabla \sigma_{kk}^e + \rho (\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_2) \right], \quad (18)$$

где $Q_1^* = \frac{\rho RT^2}{m_1} S_T \left(1 + \frac{m_1 C_1}{m_2 C_2} \right)$ – теплота переноса (Дж/кг).

Если раствор – неидеальный, то внешне уравнения (17), (18) не изменяются, но появляется функция концентраций в коэффициентах:

$$D_1 = D_{11}^0 f(C_1); \quad Q_1^* = \frac{\rho RT^2}{m_1} S_T f(C_1),$$

$$f(C_1) = g_{11} - 2g_{12} + \frac{m_1 C_1}{m_2 (1 - C_1)} g_{22}.$$

Вид коэффициента B_1 не изменяется. Пользуясь разнообразными теориями, разработанными для сплавов, например [9,10], можем определить функцию $f(C_1)$ с учетом достаточно тонких физических эффектов.

Интересно отметить, что в уравнении для потока тепла имеется слагаемое, которое формально можно трактовать как перенос тепла под действием градиента напряжений. Коэффициент переноса при градиенте напряжений является производной величиной – вычисляется через коэффициент S_{ore} , коэффициент самодиффузии и коэффициент концентрационного расширения. Из шести коэффициентов переноса совершенно независимыми являются только три: коэффициент самодиффузии, коэффициент теплопроводности, коэффициент термодиффузии (или коэффициент S_{ore}). Действие внешней силы связано с теми же коэффициентами.

Трехкомпонентная система

В этом случае имеем три уравнения для потоков:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= L_{11}(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_3) + L_{12}(\mathbf{X}_2 - \mathbf{X}_3) + L_{1q} \mathbf{X}_q, \\ \mathbf{J}_2 &= L_{21}(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_3) + L_{22}(\mathbf{X}_2 - \mathbf{X}_3) + L_{2q} \mathbf{X}_q, \\ \mathbf{J}_q &= L_{q1}(\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_3) + L_{q2}(\mathbf{X}_2 - \mathbf{X}_3) + L_{qq} \mathbf{X}_q. \end{aligned} \quad (19)$$

Диагональные коэффициенты определим через коэффициенты самодиффузии:

$$L_{11} = \frac{\rho D_{11}^0 m_1 C_1}{R}, \quad L_{22} = \frac{\rho D_{22}^0 m_2 C_2}{R}.$$

В теории диффузии часто принимают [8]

$$|L_{12}| \ll L_{11}, L_{22}.$$

Это позволяет с учетом равенств

$$\begin{aligned} (\nabla g_k)_T &= -\alpha_{ij}^k \rho^{-1} \nabla \sigma_{ij}^e + \beta_1^k \nabla C_1 + \beta_2^k \nabla C_2 + \beta_3^k \nabla C_3 = \\ &= -\alpha_{ij}^k \rho^{-1} \nabla \sigma_{ij}^e + (\beta_1^k - \beta_3^k) \nabla C_1 + (\beta_2^k - \beta_3^k) \nabla C_2, \\ &k = 1, 2, 3 \end{aligned}$$

определить обобщенные силы X_k и представить уравнения для диффузионных потоков в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= -\rho D_{11} \nabla C_1 - \rho D_{12} \nabla C_2 + \frac{\rho D_{11}^0 m_1 C_1}{RT} [\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_3] + \\ &+ \frac{D_{11}^0 m_1 C_1}{RT} (\alpha_{ij}^1 - \alpha_{ij}^3) \nabla \sigma_{ij}^e - C_1 D_{11} S_{T1} \rho \nabla T, \\ \mathbf{J}_2 &= -\rho D_{21} \nabla C_1 - \rho D_{22} \nabla C_2 + \frac{\rho D_{22}^0 m_2 C_2}{RT} [\mathbf{F}_2 - \mathbf{F}_3] + \\ &+ \frac{D_{22}^0 m_2 C_2}{RT} (\alpha_{ij}^2 - \alpha_{ij}^3) \nabla \sigma_{ij}^e - C_2 D_{22} S_{T2} \rho \nabla T, \end{aligned}$$

где введены коэффициенты Сорэ, связанные с коэффициентами термодиффузии соотношениями

$$S_{T1} = \frac{D_{T1}}{D_{11}}, \quad S_{T2} = \frac{D_{T2}}{D_{22}},$$

и

$D_{kj} = D_{kk}^0 \left[g_{kj} - g_{kn} + \frac{C_k m_k}{C_n m_n} (g_{nm} - g_{nj}) \right] = D_{kk}^0 f_{kj}$ – парциальные диффузионные коэффициенты.

Аналогично предыдущему определим коэффициенты переноса массы под действием напряжений и феноменологические коэффициенты в уравнении для потока тепла:

$$\begin{aligned} \frac{D_{kk}^0 m_k C_k}{RT} (\alpha_{ij}^k - \alpha_{ij}^n) &= \frac{D_{kk}^0 m_k C_k}{RT} (\alpha_k - \alpha_n) = B_k C_k, \\ L_{q1} &= T^2 C_1 D_{11} S_{T1} \rho \quad \text{и} \quad L_{q2} = T^2 C_2 D_{22} S_{T2} \rho. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 = & -\rho D_{11} \nabla C_1 - \rho D_{12} \nabla C_2 + B_1 C_1 \nabla \sigma_{kk}^e - \\ & - C_1 D_{11} S_{T1} \rho \nabla T + \frac{C_1 D_{11}^0 m_1 \rho}{RT} (\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_n), \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_2 = & -\rho D_{21} \nabla C_1 - \rho D_{22} \nabla C_2 + B_2 C_2 \nabla \sigma_{kk}^e - \\ & - C_2 D_{22} S_{T2} \rho \nabla T + \frac{C_2 D_{22}^0 m_2 \rho}{RT} (\mathbf{F}_2 - \mathbf{F}_n), \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_q = & -\lambda_T \nabla T - A_1 \nabla C_1 - A_2 \nabla C_2 + A_q \nabla \sigma_{kk}^e + \\ & + T \rho [D_{11} C_1 S_{T1} (\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_3) + D_{22} C_2 S_{T2} (\mathbf{F}_2 - \mathbf{F}_3)], \end{aligned} \quad (22)$$

где

$$\begin{aligned} Q_k^* &= \rho R T^2 S_{Tk} f_{kk} m_k^{-1}, \\ A_1 &= D_{11} Q_1^* + D_{21} Q_2^*, \\ A_2 &= D_{12} Q_1^* + D_{22} Q_2^*, \\ A_q &= T [D_{11} C_1 S_{T1} (\alpha_1 - \alpha_3) + D_{22} C_2 S_{T2} (\alpha_2 - \alpha_3)]. \end{aligned}$$

Из всего множества коэффициентов у нас независимы только четыре: $D_{11}^0, D_{22}^0, S_{T1}, S_{T2}$, так как коэффициенты концентрационного расширения легко оцениваются на основе знаний о мольных или атомных объемах диффузантов. Более того, в связанных моделях эти же коэффициенты определяют величины напряжений в диффузионной зоне, связанные с неоднородным распределением концентраций.

В уравнении для потока тепла (22), как и в (18), последнее слагаемое описывает перенос тепла при наличии градиента напряжений. Встречается ли такое явление в природе? Можно ли его «выделить» при экспериментальных исследованиях? Вопрос остается открытым. Соответствующий коэффициент переноса зависит от состава, теплот переноса и коэффициентов концентрационного расширения диффузантов.

Из (20)–(22) с учетом выражений для коэффициентов в них видно, что условие $A_1 = A_2 = 0$ в общем случае возможно только тогда, когда теплоты переноса тождественно равны нулю. Это, в свою очередь, означает, что равны нулю коэффициенты Сорэ или коэффициенты термодиффузии. В соответствии с полученными формулами нельзя пренебрегать перекрестными эффектами по очереди: если есть прямой

эффект, то обязательно есть и обратный эффект. Условие малости коэффициентов A_1, A_2 и A_q по сравнению с другими коэффициентами переноса не следует явно из каких-либо рассуждений и не может быть использовано вследствие их различной размерности.

Как правило, величина коэффициента Соре для электролитов, неэлектролитов и газов [4] $10^{-2} - 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. Для полимеров этот коэффициент существенно выше. Для твердых тел данных найти не удастся. Примем для сравнительной оценки всех коэффициентов переноса в системе $\text{Fe} + \text{C} + \text{N}$ при малой концентрации примесей внедрения ($C_1 = 0,03$ – углерод; $C_2 = 0,03$ – азот) $S_{T1} = S_{T2} = 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. В этом случае можем воспользоваться приближением идеального раствора. В соответствии с данными [11, 12], при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$ можно принять

$$D_{11}^0 = 3,6 \cdot 10^{-6}, D_{22}^0 = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Молярные массы (г/моль) $m_1 = 12,011$; $m_2 = 14,007$; $m_3 = 55,847$.

Следовательно, $D_{11} = 3,63 \cdot 10^{-6}$, $D_{22} = 3,32 \cdot 10^{-6}$, $D_{12} = 2,47 \cdot 10^{-8}$, $D_{21} = 1,84 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{T1} = 3,63 \cdot 10^{-9}$, $D_{T2} = 3,32 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/(\text{с} \cdot \text{К})$.

Для оценки коэффициентов переноса под действием напряжений воспользуемся приближенными формулами для коэффициентов концентрационного расширения

$$\alpha_k = \frac{1}{3} \frac{\omega_k}{\omega_1 + \omega_2 + \omega_3},$$

где ω_k – атомные объемы. Учитывая величины атомных радиусов [12], находим

$$\alpha_1 \approx 0,071; \alpha_2 \approx 0,073; \alpha_3 \approx 0,189.$$

Следовательно, $B_1 = -1,72 \cdot 10^{-11}$, $B_2 = -1,26 \cdot 10^{-11} \text{ (см}^2 \cdot \text{г)} / (\text{с} \cdot \text{Дж})$.

Теперь можем определить оставшиеся величины:

$$Q_1^* \approx 6433; Q_2^* \approx 5424 \text{ Дж/см}^3;$$

$$A_1 \approx 0,0234; A_2 \approx 0,0182 \text{ Дж/(\text{см} \cdot \text{с})}; A_q \approx 2,62 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Как и следовало ожидать, по абсолютной величине коэффициенты переноса, описывающие перекрестные эффекты, малы. Но в неоднородных системах с высокими локальными градиентами температу-

ры, концентраций и напряжений возможны особенности, которые нужно исследовать с помощью специальных примеров. Перекрестные эффекты могут проявиться и в существенно неравновесных условиях обработки материалов высокоэнергетическими источниками, например в условиях электронно-лучевой обработки, ионной имплантации, лазерного воздействия, когда скорости роста температуры в поверхностном слое превышают сотни и даже тысячи градусов в секунду, что приводит к генерации механических возмущений и связанных с ними особых механизмов переноса.

Заключение

Таким образом, в работе осуществлен последовательный вывод уравнений для потоков тепла и массы для деформируемой среды. Показано, что в уравнении для потока тепла появляется дополнительное слагаемое, отвечающее за перенос тепла под действием градиента напряжений. Этот эффект отличен от того, который приводит к появлению эффекта связанности в уравнении теплопроводности, но вопрос о возможности экспериментального обнаружения эффекта остается открытым. В некоторых ситуациях, по-видимому, роль дополнительного слагаемого сводится к некоторой добавке к коэффициентам теплопроводности и теплотам переноса, подобно тому как иногда сводят роль диффузии под действием градиента напряжений к изменению диффузионных коэффициентов. Использование в качестве уравнений состояния дифференциальных соотношений, следующих из уравнения Гиббса при условии, что энергия Гиббса (или иной производящий термодинамический потенциал) – положительно определенная функция соответствующих переменных состояния, позволяет свести к минимуму число независимых коэффициентов. Так, в трехкомпонентной системе с учетом разнообразных перекрестных эффектов можно выделить как независимые величины коэффициенты самодиффузии, коэффициенты Соре и коэффициенты концентрационного расширения. Все остальные физические величины (теплоты переноса, парциальные коэффициенты диффузии, коэффициенты переноса под действием градиента напряжений и т.п.) легко рассчитать на основе представленных в работе формул. Это возможно, если приняты соглашения о структуре раствора (или сплава), позволяющие на основе известных теорий определять зависимости активностей или химических потенциалов компонентов от состава.

Результат легко обобщается на многокомпонентные системы, на системы с неравновесными вакансиями, на среды с иными реологическими свойствами.

Работа выполнена в рамках Государственного контракта № 16.740.11.0122, заключенного в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы по лоту «Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук по следующим областям: математика; механика; информатика» (шифр «2010-1.2.1-102-017») по теме «Комплексное исследование взаимовлияния процессов переноса и деформирования в условиях воздействия потоков частиц на поверхность металлов» (шифр заявки «2010-1.2.1-102-017-075»).

Библиографический список

1. Колесниченко А.В., Максимов В.М. Обобщенный закон фильтрации Дарси как следствие соотношений Стефана-Максвелла для гетерогенной среды // Математическое моделирование. – 2001. – Т. 13, № 1. – С. 3–25
2. Вагнер К. Термодинамика сплавов. – М.: Metallurgizdat, 1957. – 179 с.
3. Гуров К.П. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов (физические основы). – М.: Наука, 1978. – 128 С.
4. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика / пер. с англ. Ю.А. Данилова и В.В. Белого. – М.: Мир, 2002. – 461 с.
5. Non-linear mechanics of materials / J. Besson, G. Cailletaud, G.T. Chaboche [et al.]. – Springer, 2009. – 450 p.
6. Aouadi M. Generalized theory of thermoelastic diffusion for anisotropic media // J. of Thermal Stresses. – 2008. – Vol. 31. – P. 270–285.
7. Князева А.Г. О моделировании необратимых процессов в материалах с большим числом внутренних поверхностей // Физическая мезомеханика. – 2003. – Т. 6, № 5. – С. 11–27.
8. Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. – М.: Наука, 1981. – 350 с.
9. Люпис К. Химическая термодинамика материалов: пер. с англ. (Lupis C.H.P. Chemical thermodynamics of Materials / North-Holland, New York-Amsterdam – Oxford). – М.: Metallurgiya, 1989. – 503 с.

10. Ершов Г.С., Майборода В.П. Диффузия в металлургических расплавах. – Киев: Наукова думка, 1990. – 224 с.

11. Зайт Т.В. Диффузия в металлах. Процессы обмена мест. – М.: ИЛ, 1958. – 382 с.

12. Физические величины: справ. / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

References

1. Kolesnichenko A.V., Maksimov V.M. The generalized Darcy law of filtration as a consequence of Stefan-Maxwell relations for a heterogeneous environment [Obobshhennyj zakon fil'tratsii Darsi kak sledstvie sootnoshenij Stefana-Maksvella dlya geterogennoj sredy]. *Mathematical Modeling – Matematicheskoe modelirovanie*, 2001, Vol. 13, Is. 1, P. 3–25.

2. Vagner K. Thermodynamics of alloys [*Termodinamika splavov*]. Moscow, 1957, 179 p.

3. Gurov K.P. Phenomenological thermodynamics of irreversible processes (physical basis) [*Fenomenologicheskaya termodinamika neobratimyykh protsessov (fizicheskie osnovy)*]. Moscow, Nauka, 1978, 128 p.

4. Kondepudi D., Prigogine I. Modern thermodynamics: from heat engine to dissipative structures, 1998, 506 p.

5. Besson J., Cailletaud G, Chaboche G.T. Non-linear mechanics of materials. Springer, 2009, 450p.

6. Aouadi M. Generalized theory of thermoelastic diffusion for anisotropic media. *J. of Thermal Stresses*, 2008, Vol. 31, P. 270–285.

7. Knyazeva A.G. On the modeling of irreversible processes in materials with a large number of internal surfaces [O modelirovanii neobratimyykh protsessov v materialakh s bol'shim chislom vnutrennikh poverkhnostej]. *Physical mesomechanics – Fizicheskaya mezomekhanika*, 2003, Vol. 6, Is. 5, P. 11–27.

8. Gurov K.P., Kartashkin B.A., Ugaste Yu.E. Interdiffusion in multi-metallic systems [*Vzaimnaya diffuziya v mnogofaznyh metallicheskih sistemah*]. Moscow, Nauka, 1981, 350 p.

9. Lupis C.H.P. Chemical thermodynamics of Materials / North-Holland, New York-Amsterdam – Oxford, 1989.

10. Ershov G.S., Majboroda V.P. Diffusion in molten steel [*Diffuziya v metallurgicheskikh rasplavah*]. Kiev, 1990, 224 p.

11. Zajt T.V. Diffusion in metals. Processes of exchange places [*Dif-fuziya v metallakh. Protsessy obmena mest*]. Moscow, 1958, 382 p.

12. Physical quantities. Handbook, ed. Igor Grigoriev, E.Z. Meylianova [*Fizicheskie velichiny. Spravochnik, pod red. I.S.Grigor'eva, E.Z. Mejlikhova*]. Moscow, 1991, 1232 p.

Об авторах

Князева Анна Георгиевна (Томск, Россия) – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, Национальный исследовательский Томский политехнический университет (634021, г. Томск, пр. Академический 2/4, ИФПМ, e-mail: anna-knyazeva@mail.ru).

Демидов Валерий Николаевич (Томск, Россия) – кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (634021, г. Томск, пр. Академический 2/4, ИФПМ, e-mail: vn_demidov@mail.ru).

About the authors

Knyazeva Anna Georgievna (Tomsk, Russia) – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Chief Scientific Officer, National Research Tomsk Polytechnic University (634021, 2/4, Akademichasky pr., Tomsk, Russia, e-mail: anna-knyazeva@mail.ru).

Demidov Valeriy Nikolaevich (Tomsk, Russia) – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS (634021, 2/4, Akademichasky pr., Tomsk, Russia, e-mail: vn_demidov@mail.ru).

Получено 3.06.2011