

## Лекция 13

### ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ДИФфуЗИИ В КРИСТАЛЛАХ

Диффузия по механизму внедрения. Диффузия по вакансионному механизму. Самодиффузия. Коэффициент взаимной диффузии. Обобщенные термодинамические множители

Диффузия по границам зерен и фаз. Модель Фишера.

Бародиффузия. Простые модели для газа и для жидкости с бародиффузией и объемной вязкостью.

Диффузия и напряжения. Коэффициенты переноса под действием напряжений. Примеры.

1



-Поверхностная диффузия

-Диффузия в полимерных системах, аморфных материалах, стеклах

-Диффузия и напряжения (+ бародиффузия в газах и жидкостях)

2

### Диффузия по механизму внедрения.

При условиях постоянства температуры и напряжений описание диффузии в объеме твердого тела (кристалла) по механизму внедрения отличается от описания диффузии газов и жидкостей лишь тем, что в случае анизотропных сред коэффициент диффузии - тензор.

Пользуясь общими выражениями для потоков

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

Уравнениями состояния для  $T = \text{const}, p = \text{const}$ ,  $(dg_k)_{T,p} = \sum_{l=1}^n \beta_l^{(k)} dC_l$

$$\beta_i^{(j)} = \left( \frac{\partial g_j}{\partial C_i} \right)_{C_l, l \neq i} = \frac{RT}{m_j} \frac{\partial}{\partial C_i} \ln(C_j \gamma_j) = \frac{RT}{m_j C_j} g_{ji};$$

$$g_{ji} = \delta_{ji} + \frac{C_j}{C_i} \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial \ln C_i} - \text{термодинамические множители}$$

Получим соотношение (37) лекции 12

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

Величины в скобках пока нельзя назвать парциальными коэффициентами диффузии. Далее продолжим вывод общих выражений для диффузионных коэффициентов

Преобразуем (1) с учетом (2)

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

$$\text{Так как} \quad \mathbf{J}_k = \sum_{i=1}^n L_{ki} \cdot X_i \quad (3)$$

$$\mathbf{J}_n = - \sum_{k=1}^{n-1} \mathbf{J}_k = - \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{j=1}^n L_{kj} X_j = - \sum_{j=1}^n \left( \sum_{k=1}^{n-1} L_{kj} \right) X_j$$

$$\text{Аналогично (3)} \quad \mathbf{J}_n = \sum_{j=1}^n L_{nj} \cdot X_j$$

$$\text{Это означает:} \quad L_{nj} = - \sum_{k=1}^{n-1} L_{kj}, \quad L_{jn} = - \sum_{k=1}^{n-1} L_{kj} = - \sum_{k=1}^{n-1} L_{jk} \quad (4)$$

Поменяем  $j$  на  $k$ , а  $k$  на  $j$ :  $L_{kn} = - \sum_{j=1}^{n-1} L_{kj}$  и т.д.

$$\mathbf{J}_k = \sum_{j=1}^n L_{kj} \cdot X_j = \sum_{j=1}^{n-1} L_{kj} \cdot X_j + L_{kn} X_n = \sum_{j=1}^{n-1} L_{kj} \cdot X_j - \sum_{j=1}^{n-1} L_{kj} \cdot X_n = \sum_{j=1}^{n-1} L_{kj} \cdot (X_j - X_n) \quad (5)$$

4

Воспользуемся теперь определением коэффициентов  $\beta_i^j$  и обобщенных сил:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_k &= \sum_{j=1}^{n-1} L_{kj} \cdot (X_j - X_n) = - \sum_{j=1}^{n-1} \frac{L_{kj}}{T} \cdot \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial g_j}{\partial C_i} - \frac{\partial g_n}{\partial C_i} \right) \nabla C_i = \\ &= - \sum_{j=1}^{n-1} \frac{L_{kj}}{T} \cdot \sum_{i=1}^n \left( \frac{RT}{m_j C_j} g_{ij} - \frac{RT}{m_n C_n} g_{in} \right) \nabla C_i = - \sum_{j=1}^{n-1} \frac{L_{kj}}{T} \cdot \sum_{i=1}^n (\beta_i^j - \beta_i^n) \nabla C_i. \end{aligned}$$

Меняем порядок суммирования и вводим временное обозначение

$$\mathbf{J}_k = - \sum_{i=1}^n \left[ \sum_{j=1}^{n-1} \frac{L_{kj}}{T} (\beta_i^j - \beta_i^n) \right] \nabla C_i = - \sum_{i=1}^n A_{ki} \nabla C_i \quad (6)$$

Так как  $\nabla C_n = - \sum_{i=1}^{n-1} \nabla C_i$ , то

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_k &= - \sum_{i=1}^n A_{ki} \nabla C_i = - \sum_{i=1}^{n-1} A_{ki} \nabla C_i - A_{kn} \nabla C_n = - \sum_{i=1}^{n-1} A_{ki} \nabla C_i + A_{kn} \sum_{i=1}^{n-1} \nabla C_i = \\ &= - \sum_{i=1}^{n-1} (A_{ki} - A_{kn}) \nabla C_i = - \rho \sum_{i=1}^{n-1} D_{ki} \nabla C_i, \end{aligned}$$

5

$$\mathbf{J}_k = - \rho \sum_{i=1}^{n-1} D_{ki} \nabla C_i \quad (7)$$

$$D_{ki} = (A_{ki} - A_{kn}) \rho^{-1} = \frac{1}{\rho} \sum_{j=1}^{n-1} \frac{L_{kj}}{T} [\beta_i^j - \beta_i^n - \beta_n^j + \beta_n^n] \quad (8)$$

- наиболее общее выражение для парциальных коэффициентов диффузии

Чтобы найти явные выражения для коэффициентов  $\beta_i^j$  и феноменологические коэффициенты, требуется сделать некоторые предположения о структуре веществ (кристаллов, растворов) и проанализировать различные частные случаи.

Если:  $L_{kj} = 0, j \neq k$ ;  $L_{kj} \neq 0, j = k$ :

$$D_{ki} = \frac{1}{\rho} \frac{L_{kk}}{T} [\beta_i^k - \beta_i^n - \beta_n^k + \beta_n^n] = D_{ik} = \frac{1}{\rho} \frac{L_{kk}}{T} [\beta_k^i - \beta_k^n - \beta_n^i + \beta_n^n] \quad (9)$$

Т.е., в этом приближении матрица диффузионных коэффициентов - симметричная

В общем случае:

$$D_{ki} \neq D_{ik}$$

6

$FeO$ ,  $FeS$ ,  $NiO$ ,  $NiS$ ,  $Cu_2S$ ,  $Ag_2S$  практически подвижны лишь ионы металлов  
 $PbCl_2$  практически подвижны ионы хлора

В системе C-Fe коэффициент диффузии углерода на 4-5 порядков превышает коэффициент самодиффузии Fe

Каждый из атомов (ионов) диффундирует по своей подрешетке!

(Междоузлия тоже можно рассматривать как особую разновидность подрешетки)

Идеальный раствор, т.е.  $g_j = g_{j0} + RT m_j^{-1} \ln C_j \gamma_j$ ,  $\gamma_j = 1 \Rightarrow g_{12} = g_{21} = 0$

$$\begin{aligned} D_{11} &= \frac{1}{\rho} \frac{L_{11}}{T} [\beta_1^1 - \beta_1^2 - \beta_2^1 + \beta_2^2] = \\ &= \frac{1}{\rho} \frac{L_{11}}{T} \left[ \frac{RT}{m_1 C_1} + \frac{RT}{m_2 C_2} \right] = \frac{1}{\rho} \frac{L_{11} R}{m_1 C_1} \left[ 1 + \frac{m_1 C_1}{m_2 C_2} \right] \quad (10) \end{aligned}$$

Подставляем феноменологический к-т через к-т самодиффузии:

$$D_{11} = D_{11}^0 \left[ 1 + \frac{m_1 C_1}{m_2 C_2} \right] \approx D_{11}^0, \quad \frac{1}{\rho} \frac{L_{11} R}{m_1 C_1} = D_{11}^0 \quad (11)$$

7

### Диффузия по механизму замещения - Диффузия в системе с вакансиями

При статистическом распределении все положения в решетке могут быть с равной вероятностью заняты атомами любого сорта. Т.е., можно было бы полагать, что вероятность обмена мест одинакова для атомов сорта А и сорта В. Но обмен местами в этом случае связан с разрывом связей  $A-A, A-B$  для атомов сорта А и связей  $B-B, A-B$  для атомов сорта В, что приводит к различию коэффициентов диффузии

Вакансии принимают непосредственное участие в обмен мест при диффузии!

Как определим концентрацию вакансий?

1 вариант: число вакантных узлов кристаллической решетки  $n_V$ , т.е. вакансии – дефект структуры

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_V$$

2 вариант: вакансии рассматриваются как дефект массы

$$\text{Сплошное тело} \quad \sum_{k=1}^n \rho_k = \rho = \rho_s; \quad \sum_{k=1}^n C_k = 1; \quad \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k = 0 \quad (1)$$

$$\rho_V = \rho_s - \rho > 0; \quad \rho_V = \sum_{k=1}^n \rho_k - \rho > 0; \quad \sum_{k=1}^n C_k = 1 + C_V \quad (2)$$

8

$$(dg)_{T,\sigma} = \sum_{k=1}^n g_k dC_k + g_V dC_V \quad (3)$$

Вектор скорости центра масс для тела с вакансиями

$$\rho \mathbf{v} = \rho_s \mathbf{v}_s + \rho_V \mathbf{v}_V > 0; \quad \mathbf{v} = \sum_{k=1}^n \mathbf{v}_k \rho_k + \mathbf{v}_V \rho_V \quad (4)$$

$$\mathbf{v} = C_s \mathbf{v}_s + C_V \mathbf{v}_V > 0; \quad \mathbf{v} = \sum_{k=1}^n \mathbf{v}_k C_k + \mathbf{v}_V C_V$$

Т.е., вакансии включаются и в баланс масс, и в баланс потоков!

$$\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k + \mathbf{J}_V = 0 \quad (5)$$

Диффузионные потоки и компонентов и вакансий определяются относительно центра масс

$$\mathbf{J}_k = \rho_k \mathbf{w}_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}); \quad \mathbf{w}_k \equiv \mathbf{v}_k - \mathbf{v} \quad (6)$$

$$\mathbf{J}_V = \rho_V \mathbf{w}_V = \rho_V (\mathbf{v}_V - \mathbf{v}); \quad \mathbf{w}_V \equiv \mathbf{v}_V - \mathbf{v}$$

$$\rho \frac{dC_k}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + r_k; \quad \rho \frac{dC_V}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_V + r_V \quad (7)$$

9

$$g = g(C_k, C_V): \quad dg_k = \sum_{(l)} \left( \frac{\partial g_k}{\partial C_l} \right)_{C_j, C_V} dC_l + \left( \frac{\partial g_k}{\partial C_V} \right)_{C_j} dC_V \quad (8)$$

или

$$dg_k = \sum_{(i)} \beta_i^{(k)} dC_i + \beta_V^{(k)} dC_V \quad (9) \quad \text{УРС для химических потенциалов}$$

$$(ds)_{T,\sigma} = + \sum_{(l)} s_l^{\sigma} dC_l + s_V^{\sigma} dC_V \quad (10) \quad \text{УРС для энтропии}$$

$$s = \sum_{(k)} s_k C_k + s_V C_V; \quad \text{энтропия - аддитивная величина!}$$

Аналогично все макроскопические свойства будут зависеть от состава и от концентрации вакансий!

$$C_{\sigma} = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_{\sigma} = T \left[ \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial s_k}{\partial T} \right)_{\sigma} C_k + \left( \frac{\partial s_V}{\partial T} \right)_{\sigma} C_V \right]$$

В (9) входят знакомые нам коэффициенты :

$$g_k = g_{k0} + RT m_k^{-1} \ln C_k \gamma_k :$$

$$\beta_i^{(k)} = \left( \frac{\partial g_k}{\partial C_i} \right)_{C_i, i \neq k} = \frac{RT}{m_k C_k} g_{ki} = \left( \frac{\partial g}{\partial C_i \partial C_k} \right) = \left( \frac{\partial g_i}{\partial C_k} \right)_{C_k, k \neq i} = \beta_k^{(i)} \quad (11)$$

$$g_{ki} = \delta_{ki} + \frac{C_k}{C_i} \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln C_i} - \text{термодинамические множители} \quad \frac{\partial C_k}{\partial C_i} = \delta_{ki} = \begin{cases} 1, k=i; \\ 0, k \neq i. \end{cases} \quad 10$$

Найдем коэффициенты  $\beta_V^{(k)}$ :  $g_V = g_{V0} + RT m_V^{-1} \ln \frac{C_V}{C_{Veq}}$  Так в физике определяют химические потенциалы вакансий

$$\beta_V^{(k)} = \left( \frac{\partial g_k}{\partial C_V} \right)_{C_l} = \frac{RT}{m_k} \frac{\partial}{\partial C_V} \ln(C_k \gamma_k) = \frac{RT}{m_k} \frac{\partial}{\partial C_V} [\ln(C_k) + \ln(\gamma_k)] =$$

$$= \frac{RT}{m_k} \left[ \frac{1}{C_k} \frac{\partial C_k}{\partial C_V} + \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial C_V} \right] = \frac{RT}{m_k C_k} \left[ \delta_{kV} + \frac{C_k}{C_V} \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln C_V} \right] = \frac{RT}{m_k C_k} g_{kV} \quad (12)$$

$$g_{kV} = \delta_{kV} + \frac{C_k}{C_V} \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln C_V} \equiv \frac{C_k}{C_V} \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln C_V} - \text{тоже термодинамические множители}$$

$$\beta_V^{(k)} = \left( \frac{\partial g_V}{\partial C_k} \right)_{C_l, l \neq k, C_V} = \frac{RT}{m_V} \frac{\partial}{\partial C_k} \left[ \ln \frac{C_V}{C_{Veq}} \right] = \frac{RT}{m_V C_V} \left[ \delta_{Vk} - \frac{C_V}{C_k} \frac{\partial \ln C_{Veq}}{\partial \ln C_k} \right], \quad \delta_{Vk} = 0$$

Равновесная концентрация вакансий зависит от состава!

Молярная масса вакансий?  $m_V \equiv m_{cp}$

**Симметрия:**  $\beta_V^{(k)} = \frac{RT}{m_k C_k} g_{kV} = \beta_V^{(k)} = \frac{RT}{m_V C_V} \left[ \delta_{Vk} - \frac{C_V}{C_k} \frac{\partial \ln C_{Veq}}{\partial \ln C_k} \right] \equiv \frac{RT}{m_V C_V} g_{Vk} \quad (13)$

$$\beta_V^{(k)} = \left( \frac{\partial g_V}{\partial C_k} \right)_{C_k} = \frac{RT}{m_V} \frac{\partial}{\partial C_k} \left[ \ln \frac{C_V}{C_{Veq}} \right] = \frac{RT}{m_{cp}} \frac{\partial}{\partial C_V} \left[ \ln \frac{C_V}{C_{Veq}} \right] \quad (14)$$

11

### Самодиффузия

Знак «\*» относится к изотопам

$$\begin{cases} dg_1 = \beta_1^{(1)} dC_1 + \beta_*^{(1)} dC_1^* + \beta_V^{(1)} dC_V \\ dg_1^* = \beta_1^* dC_1 + \beta_*^* dC_1^* + \beta_V^* dC_V \\ dg_V = \beta_1^V dC_1 + \beta_*^V dC_1^* + \beta_V^V dC_V \end{cases} \quad (15)$$

$$\mathbf{J}_V = -(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_1^*)$$

В соответствии с теорией Онзагера:

$$\begin{aligned} \nabla g_1 &= \beta_1^{(1)} \nabla C_1 + \beta_*^{(1)} \nabla C_1^* + \beta_V^{(1)} \nabla C_V & \mathbf{J}_1 &= -L_{11} \nabla \left( \frac{g_1}{T} \right) - L_{1*} \nabla \left( \frac{g_*}{T} \right) - L_{1V} \nabla \left( \frac{g_V}{T} \right) \\ \nabla g_1^* &= \beta_1^* \nabla C_1 + \beta_*^* \nabla C_1^* + \beta_V^* \nabla C_V & \mathbf{J}_1^* &= -L_{*1} \nabla \left( \frac{g_1}{T} \right) - L_{**} \nabla \left( \frac{g_*}{T} \right) - L_{*V} \nabla \left( \frac{g_V}{T} \right) \\ \nabla g_V &= \beta_1^V \nabla C_1 + \beta_*^V \nabla C_1^* + \beta_V^V \nabla C_V & \mathbf{J}_V &= -L_{V1} \nabla \left( \frac{g_1}{T} \right) - L_{V*} \nabla \left( \frac{g_*}{T} \right) - L_{VV} \nabla \left( \frac{g_V}{T} \right) \end{aligned} \quad (17)$$

Термодинамические ограничения:

$$\begin{vmatrix} L_{11} & L_{1*} & L_{1V} \\ L_{*1} & L_{**} & L_{*V} \\ L_{V1} & L_{V*} & L_{VV} \end{vmatrix} \geq 0, \quad \begin{vmatrix} L_{11} & L_{1*} \\ L_{*1} & L_{**} \end{vmatrix} \geq 0; \quad \begin{vmatrix} L_{**} & L_{*V} \\ L_{V*} & L_{VV} \end{vmatrix} \geq 0; \quad L_{11} \geq 0; L_{**} \geq 0; L_{VV} \geq 0;$$

$$L_{1V} = L_{V1}; L_{1*} = L_{*1}; L_{V*} = L_{*V}$$

12

Дополнительные условия симметрии:

$$m_* \approx m_1; m_V = m_{cp} \approx m_1$$

$$\beta_V^{(1)} = \frac{RT}{m_1 C_1} g_{1V} = \beta_1^V = \frac{RT}{m_V C_V} g_{V1}$$

$$\beta_*^{(1)} = \frac{RT}{m_1 C_1} g_{1*} = \beta_1^* = \frac{RT}{m_* C_1^*} g_{*1}$$

$$\beta_V^* = \frac{RT}{m_* C_1^*} g_{*V} = \beta_*^V = \frac{RT}{m_V C_V} g_{V*}$$

Подставляем (16) в (17):

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{1}{T} \left[ \nabla C_1 (L_{11} \beta_1^{(1)} + L_{1*} \beta_1^* + L_{1V} \beta_1^V) + \nabla C_1^* (L_{11} \beta_*^{(1)} + L_{1*} \beta_*^* + L_{1V} \beta_*^V) + \nabla C_V (L_{11} \beta_V^{(1)} + L_{1*} \beta_V^* + L_{1V} \beta_V^V) \right]$$

$$\mathbf{J}_1^* = -\frac{1}{T} \left[ \nabla C_1 (L_{*1} \beta_1^{(1)} + L_{**} \beta_1^* + L_{*V} \beta_1^V) + \nabla C_1^* (L_{*1} \beta_*^{(1)} + L_{**} \beta_*^* + L_{*V} \beta_*^V) + \nabla C_V (L_{*1} \beta_V^{(1)} + L_{**} \beta_V^* + L_{*V} \beta_V^V) \right]$$

$$\mathbf{J}_V = -\frac{1}{T} \left[ \nabla C_1 (L_{V1} \beta_1^{(1)} + L_{V*} \beta_1^* + L_{VV} \beta_1^V) + \nabla C_1^* (L_{V1} \beta_*^{(1)} + L_{V*} \beta_*^* + L_{VV} \beta_*^V) + \nabla C_V (L_{V1} \beta_V^{(1)} + L_{V*} \beta_V^* + L_{VV} \beta_V^V) \right]$$

Условие  $\mathbf{J}_V = -(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_1^*)$  означает:

13

Из двух последних уравнений следует все, что известно из термодинамики диффузии для бинарных систем.

**Примеры:**

1. Пусть вакансии равновесны. Химический потенциал равновесных вакансий равен нулю. В равновесии же имеем:

$$\nabla C_1 + \nabla C_1^* = \nabla C_{Veq} = 0$$

Раствор радиоактивных изотопов в растворителе того же сорта - идеальный. Тогда

$$\beta_1^{(1)} = \frac{RT}{m_1 C_1}; \beta_*^* = \frac{RT}{m_* C_1^*}; \beta_1^* = \beta_*^{(1)} = 0$$

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{1}{T} \left[ L_{11} \frac{RT}{m_1 C_1} - L_{1*} \frac{RT}{m_* C_1^*} \right] \nabla C_1; \quad \mathbf{J}_1^* = -\frac{1}{T} \left[ L_{11} \frac{RT}{m_* C_1^*} - L_{1*} \frac{RT}{m_1 C_1} \right] \nabla C_1^*$$

В опытах измеряют поток радиоактивных изотопов:

$$\mathbf{J}_1^* = -\frac{RL_{11}}{m_* C_1^*} \left[ 1 - \frac{L_{1*}}{L_{11}} \frac{m_* C_1^*}{m_1 C_1} \right] \nabla C_1^* \approx -D_{11}^* \nabla C_1^* \quad (20)$$

Поток атомов измерить непосредственно нельзя, но можно рассчитать:

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{RL_{11}}{m_1 C_1} \left[ 1 - \frac{L_{1*}}{L_{11}} \frac{m_1 C_1}{m_* C_1^*} \right] \nabla C_1 \approx D_{11}^0 \nabla C_1, \quad D_{11}^0 \approx D_{11}^* \frac{C_1^*}{C_1} \quad (21)$$

15

$$\beta_1^{(1)} (L_{11} + L_{*1} + L_{V1}) + \beta_1^* (L_{1*} + L_{**} + L_{V*}) + \beta_1^V (L_{1V} + L_{*V} + L_{VV}) = 0$$

$$\beta_*^{(1)} (L_{11} + L_{*1} + L_{V1}) + \beta_*^* (L_{1*} + L_{**} + L_{V*}) + \beta_*^V (L_{1V} + L_{*V} + L_{VV}) = 0$$

$$\beta_V^{(1)} (L_{11} + L_{*1} + L_{V1}) + \beta_V^* (L_{1*} + L_{**} + L_{V*}) + \beta_V^V (L_{1V} + L_{*V} + L_{VV}) = 0$$



$$\begin{cases} L_{V1} = L_{1V} = -(L_{11} + L_{*1}); \\ L_{V*} = L_{*V} = -(L_{**} + L_{1*}); \\ L_{VV} = L_{11} + L_{**} + L_{1*} + L_{*1} \end{cases}$$

$$C_1 + C_1^* = 1 + C_V \rightarrow \nabla C_1 + \nabla C_1^* = \nabla C_V \rightarrow$$

Находим уравнения для потоков атомов и их изотопов:

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{1}{T} \left[ \nabla C_1 (L_{11} (\beta_1^{(1)} - \beta_V^V) + L_{1*} (\beta_1^* + \beta_V^* - \beta_1^V - \beta_V^V)) - \nabla C_1^* (L_{11} (\beta_*^{(1)} + \beta_V^{(1)} - \beta_*^V - \beta_V^V) + L_{1*} (\beta_*^* - \beta_V^*)) \right] \quad (18)$$

$$\mathbf{J}_1^* = -\frac{1}{T} \left[ \nabla C_1 (L_{*1} (\beta_1^{(1)} - \beta_V^V) + L_{**} (\beta_1^* + \beta_V^* - \beta_1^V - \beta_V^V)) - \nabla C_1^* (L_{*1} (\beta_*^{(1)} + \beta_V^{(1)} - \beta_*^V - \beta_V^V) + L_{**} (\beta_*^* - \beta_V^*)) \right] \quad (19)$$

14

2. Если радиоактивных изотопов нет, но вакансии неравновесны, то также возможны упрощения. Раствор вакансий естественно тоже считать идеальным.

Из условия  $\mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_V$  найдем  $L_{V1} = L_{1V} = L_{11} = L_{VV}$

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{L_{11} R}{m_1 C_1} \left[ \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln C_1} \right) + \frac{C_1}{C_V} \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln C_V} \right) \right] \nabla C_1 \approx -\frac{L_{11} R}{m_1 C_1} \left( 1 + \frac{C_1}{C_V} \right) \nabla C_1$$

$$\mathbf{J}_V = -\frac{L_{11} R}{m_1 C_V} \left[ \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln C_1} \right) + \frac{C_V}{C_1} \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln C_V} \right) \right] \nabla C_V \approx -\frac{L_{11} R}{m_1 C_V} \left( 1 + \frac{C_V}{C_1} \right) \nabla C_V$$

$$\approx \frac{L_{11} R}{m_1 C_V} \nabla C_V = -D_V \rho \nabla C_V \rightarrow$$

Коэффициент диффузии вакансий можно измерить экспериментально, например, из опытов по кинетике изменения электросопротивления избыточных вакансий после закалки

16

## Диффузия по границам зерен и фаз

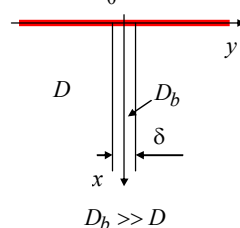
Один из основных структурных элементов поликристаллического вещества – граница зерна представляет собой область аномальной диффузионной подвижности. При температурах ниже  $0,75T_{пл}$  коэффициент диффузии в монокристаллах меньше, чем в поликристаллах из-за существования границ зерен. С уменьшением величины зерна скорость диффузии возрастает. Разница в коэффициентах диффузии по границам зерен и в объеме достигает нескольких порядков, а энергий активации – в 2 раза. Теоретический анализ затруднен из-за отсутствия хорошей количественной модели границы с большой разориентировкой (более 15-20 градусов).

Метод количественной оценки диффузии по границам зерен был впервые предложен Фишером (1951), а затем уточнялся и развивался в ряде других работ. Принципиально модель с тех пор не изменилась. Во все модели входит неизвестная величина – ширина границы зерна. Эта характеристика может оказаться различной при исследовании структуры, состава и различных свойств; может зависеть от способа получения кристалла (полкристалла), наличия примесей, условий термической обработки и т.д. Хотя диффузия идет преимущественно по границе зерен, диффундирующее вещество можно обнаружить в широкой области в окрестности границы. Диффузия вдоль границ также весьма неоднородна.

17

## Модель Фишера

$$C = C_0 = const$$



Поверхность, на которую нанесен диффузانت, перпендикулярна к границе зерна.

Законы диффузии справедливы как в объеме, так и вдоль границы

Коэффициенты диффузии - постоянные

Поток диффузанта непрерывен на границе раздела зерен и кристалла

Толщина границы мала, так что изменением концентрации по толщине границы можно пренебречь

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right), \quad |y| > \frac{\delta}{2} \quad (6)$$

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = D_b \left( \frac{\partial^2 C_b}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_b}{\partial y^2} \right), \quad |y| \leq \frac{\delta}{2} \quad \Longrightarrow \quad \frac{\partial C_b}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C_b}{\partial x^2} + \frac{2D}{\delta} \left( \frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0(\pm\delta/2)} \quad (7)$$

$$\text{Толстое покрытие: } C(t, x=0, y) = C_0 \quad h \gg (Dt)^{1/2}$$

$$t=0: C=0, \quad C_b=0$$

18

## Классификация режимов диффузии:

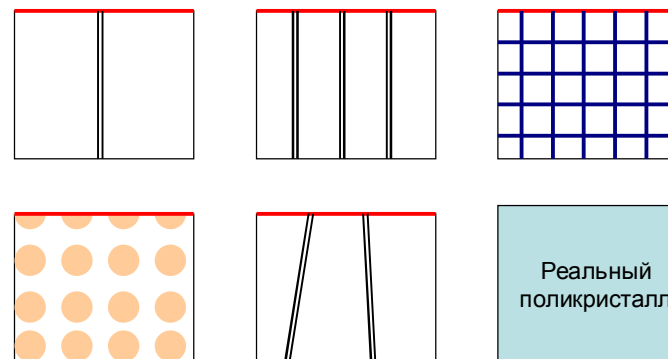
Идея состоит в том, что диффузионный процесс можно разложить на несколько элементарных процессов: движение атома вдоль границы (собственно граничная диффузия), утечка атомов в приграничный объем и диффузия в объеме, причем как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях. В зависимости от скоростей тех или иных стадий различают различные режимы диффузии.

Для диффузии примеси в чистом металле принимается  $C_b = SC(t, x, y = \pm\delta/2)$

$S$  - коэффициент распределения

**Модели иного типа:** граница зерна рассматривается как фаза со своими термодинамическими свойствами, отделенная от объема «стенкой» - поверхностью, на которой скачком меняется подвижность атомов примеси и растворителя. Распределение примеси между границей и объемом не является термодинамически равновесным. Из-за большой разности подвижностей примесь не успевает «уходить» в объем, что приводит к появлению давления, аналогичного осмотическому давлению в растворе. Оно зависит от растворимости в объеме и на границе, соотношения коэффициентов диффузии, времени.

19



Различные варианты аналитических моделей диффузии по границам зерен

20

Не смотря на то, что **границы фаз** по своей структуре и природе более разнообразны, чем границы зерен (могут возникать при эвтектическом, полиморфном, превращениях, при распаде пересыщенного раствора, в сильно неравновесных условиях и т.д.), модель Фишера можно легко «модифицировать» и на этот случай. Тогда в каждой из фаз будет справедливо уравнение Фика со своим коэффициентом диффузии.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \right)$$

В этом случае в модели с идеальной границей симметрия нарушается

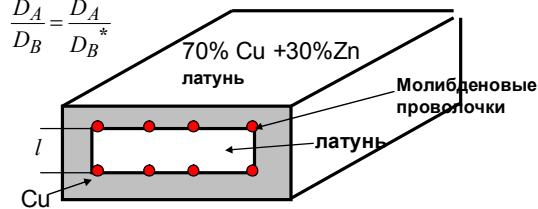
Эффективный коэффициент диффузии:

$$D^{1/2} = \frac{1}{2} \left( \frac{D_1^{1/2}}{S_1} + \frac{D_2^{1/2}}{S_2} \right)$$

Если на диаграмме состояния двух элементов **есть промежуточные фазы**, то в диффузионной паре могут образовываться и расти слои промежуточных фаз. Задачи такого типа применительно к объемной диффузии впервые рассмотрел **Вагнер**. Вследствие высокой скорости граничной диффузии промежуточные фазы будут возникать, в первую очередь, на границе, искажая концентрационные профили.

21

$$\frac{D_A}{D_B} = \frac{D_A^*}{D_B^*}$$



Эффект Киркендалла

T=785 C; 56 дней

За это время происходила диффузия, расстояние  $l$  между проволочками уменьшалось

Даже при одинаковых градиентах концентраций наблюдаются разные плотности потоков атомов: за время опыта большее количество атомов Zn приходит из латуни в медь, чем атомов меди из Cu в латунь

Все объяснения этого эффекта даны в приближении  $n = const$

Коэффициент взаимной диффузии  $D_{AB} = (D_A^* n_B + D_B^* n_A) \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln n_A} \right)$  Теория Даркена

Сильно зависит от условий эксперимента

Скорость смещения слоев = «скорость пластического течения»:

$$u = (D_A^* - D_B^*) \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln n_A} \right) \frac{\partial n_A}{\partial x}$$

Восходящая диффузия реализуется, если  $1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln n_A} < 0$

Cu – Ni, Cu – Au, Ag – Au, Ag – Pd, Ni – Co

Ni – Au, Fe – Ni, Sn – Cu, Al – Cu

Корректно этот эффект объясняется только при учете напряжений в диффузионной зоне и течения вещества

22

### Бародиффузия

$$g = u - p^e \gamma - Ts,$$

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

Система неравновесных уравнений состояния в дифференциальной форме

$$T = const: dg = \gamma dp^e + \sum_{k=1}^n g_k dC_k \quad (1)$$

$$d\gamma = -\beta_T \gamma d p^e + \sum_{k=1}^n \alpha_k \gamma d C_k$$

$$dg_k = \alpha_k \gamma d p^e + \sum_{l=1}^n \beta_l^{(k)} d C_l \quad \nabla g_k = \alpha_k \gamma \nabla p^e + \sum_{l=1}^n \beta_l^{(k)} \nabla C_l$$

$\alpha_k$  - коэффициенты концентрационного расширения

$$\alpha_k = \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial C_k} \right)_p = \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial C_k \partial p^e} \right) = \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial p^e \partial C_k} \right) = \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\partial g_k}{\partial p^e} \right) \quad (3)$$

Изменение объема при изменении концентраций компонентов должно описываться теми же коэффициентами, что и изменение химических потенциалов с давлением

Покажем  $p_{h,2} - p_{h,1} = \int_{C_k^{(1)}}^{C_k^{(2)}} \alpha_k K_T dC_k, \quad \alpha_k = \alpha_k(C_j, p^e), \quad K_T = K_T(C_j, p^e) \quad (4)$

23

Т.е., найдем, как меняется давление при изменении концентрации компонента с номером  $k$  в условиях постоянного объема

$$p_2 - p_1 = \int_{C_k^{(1)}}^{C_k^{(2)}} \left( \frac{\partial p}{\partial C_k} \right)_{\gamma, T} dC_k \quad (5)$$

$$p = p(C_k, \gamma) \quad dp = \left( \frac{\partial p}{\partial C_k} \right)_{\gamma} dC_k + \left( \frac{\partial p}{\partial \gamma} \right)_{C_k} d\gamma \quad (6)$$

$$dp = 0: \quad \left( \frac{\partial p}{\partial C_k} \right)_{\gamma, T} \left( \frac{\partial C_k}{\partial \gamma} \right)_{p, T} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial p} \right)_{C_k, T} = -1 \quad (7)$$

По определению:  $\left( \frac{\partial \gamma}{\partial C_k} \right)_p = \gamma \alpha_k, \quad \left( \frac{\partial p}{\partial \gamma} \right)_{C_k, T} = -\frac{K_T}{\gamma} \quad (8) \quad K_T = \beta_T^{-1}$

$$\longrightarrow p_2 - p_1 = \int_{C_k^{(1)}}^{C_k^{(2)}} \alpha_k K_T dC_k \quad (9)$$

24

Производство энтропии, связанное с процессами диффузии остается тем же

$$\sigma_s = \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k X_k \geq 0$$

Как изменятся выражения для потоков?

$$X_k = -\nabla \left( \frac{g_k}{T} \right) \equiv -\frac{1}{T} \nabla g_k$$

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{J}_k &= \sum_{l=1}^n L_{kl} X_l = -\sum_{l=1}^n \frac{L_{kl}}{T} \nabla(g_l) \\ \text{Из (2)} \quad \nabla g_k &= \alpha_k \gamma \nabla p^e + \sum_{l=1}^n \beta_l^{(k)} \nabla C_l \end{aligned} \right\} \quad \mathbf{J}_k = -\sum_{l=1}^n \frac{L_{kl} \alpha_l}{T \rho} \nabla p^e - \sum_{j=1}^n \left( \sum_{l=1}^n \frac{L_{kl} \beta_j^{(l)}}{T} \right) \nabla C_j \quad (5)$$

$$\text{или} \quad \mathbf{J}_k = -B_p \nabla p^e - \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj} \nabla C_j \quad (6) \quad \sum_{j=1}^n C_j = 1$$

Коэффициент бародиффузии – производный от других физических коэффициентов

$$B_p = \sum_{l=1}^n \frac{L_{kl} \alpha_l}{T \rho} \quad (7)$$

Совершенный газ:  $\rho = \frac{p^e}{RT}$

$$B_p = \sum_{l=1}^n \frac{L_{kl} \alpha_l}{TR p^e} \quad (8)$$

25

Бинарная смесь (фаза – одна, но компонента два):

Обобщение экспериментальных данных  $\mathbf{J} = -D\rho(\nabla C + k_p \nabla \ln p) T = \text{const}$

Это же уравнение следует из (6), (8) для идеального газа.

$$\text{Действительно,} \quad \sigma_s = \sum_{k=1}^2 \mathbf{J}_k X_k = (X_2 - X_1) \mathbf{J}_2, \quad \text{так как} \quad \mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_2 \quad (9)$$

$$X_2 - X_1 = -\frac{\nabla g_2 - \nabla g_1}{T} \quad (10)$$

$$p^e = \rho RT m_{cp}^{-1}: \quad dg = \gamma dp^e + \sum_{k=1}^2 g_k dC_k = \frac{RT}{m_{cp}} \frac{dp^e}{p^e} + \sum_{k=1}^2 g_k dC_k \quad (11)$$

$$\text{так как} \quad g = g_1 C_1 + g_2 C_2, \quad \text{находим} \quad C_1 dg_1 + C_2 dg_2 = \frac{dp^e}{p^e} \frac{RT}{m_{cp}} \quad \Rightarrow$$

$$C_1 \nabla g_1 + C_2 \nabla g_2 = \frac{\nabla p^e}{p^e} RT \quad \text{и} \quad X_2 - X_1 = -\frac{1}{T} \left[ \left( 1 + \frac{C_2}{C_1} \right) (\nabla g_2)_{p,T} - \frac{\nabla p^e}{p^e} \frac{RT}{m_{cp} C_1} \right]$$

$$\sigma_s = -\mathbf{J}_2 \cdot \frac{1}{T} \left[ \left( 1 + \frac{C_2}{C_1} \right) (\nabla g_2)_{p,T} - \frac{\nabla p^e}{p^e} \frac{RT}{m_{cp} C_1} \right] \geq 0 \quad (12)$$

Обобщенная сила, вызывающая диффузионный поток

26

$$\nabla g_2 = \frac{RT}{m_2} \nabla \ln C_2, \quad \Rightarrow$$

$$\mathbf{J}_2 = -\frac{L_{22}}{T} \left[ \left( 1 + \frac{C_2}{C_1} \right) (\nabla g_2)_{p,T} - \frac{\nabla p^e}{p^e} \frac{RT}{C_1} \right] = -\frac{L_{22}}{T} \left[ \left( 1 + \frac{C_2}{C_1} \right) \frac{RT}{m_2} \frac{\nabla C_2}{C_2} - \frac{\nabla p^e}{p^e} \frac{RT}{m_{cp} C_1} \right] \quad (13)$$

$$C_2 \ll 1, \nabla p^e = 0: \quad \mathbf{J}_2 = -\frac{L_{22} R \nabla C_2}{m_2 C_2} \quad (14)$$

Сравниваем с первым законом Фика для самодиффузии:  $\mathbf{J}_i = -D_i^* \rho \nabla C_i$ ,

$$D_2^* = \frac{RL_{22}}{m_2 \rho C_2} \quad \Rightarrow \quad L_{22} = \frac{D_2^* m_2 \rho C_2}{R} \quad \text{подставляем в (13)}$$

$$\nabla p^e \neq 0: \quad \mathbf{J}_2 = -\frac{D_2^* m_2 \rho C_2}{RT} \left[ \left( 1 + \frac{C_2}{C_1} \right) \frac{RT}{m_2} \frac{\nabla C_2}{C_2} - \frac{\nabla p^e}{p^e} \frac{RT}{C_1} \right] = D_2^* \rho \left[ \left( 1 + \frac{C_2}{C_1} \right) \nabla C_2 - \frac{\nabla p^e}{p^e} \frac{C_2 m_2}{C_1 m_{cp}} \right]$$

$$\text{или} \quad \mathbf{J}_2 = -D\rho \nabla C_2 + B_p \frac{\nabla p^e}{p^e}, \quad (15) \quad D_2 = D_2^* \left( 1 + \frac{C_2}{C_1} \right), \quad B_p = D_2^* \frac{C_2 m_2}{C_1 m_{cp}} = D_2^* k_p \quad (16)$$

**Замечание.** Из уравнения неразрывности находим:  $\frac{d\rho}{\rho} = -\nabla \cdot \mathbf{v}$

$$\Rightarrow \quad dg = RT \frac{d\rho}{\rho} + \sum_{k=1}^2 g_k dC_k = -RT \nabla \cdot \mathbf{v} + \sum_{k=1}^2 g_k dC_k$$

если  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ , то  $C_1 dg_1 + C_2 dg_2 = 0$

В несжимаемом газе явление бародиффузии не наблюдается 27

Модель идеального газа с бародиффузией  $C=C_2$

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (17)$$

$$\rho \frac{dC}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}, \quad (18)$$

$$\mathbf{J} = -D\rho \nabla C + B\rho \frac{\nabla p^e}{p^e},$$

$$D = D^* \left( 1 + \frac{C}{1-C} \right), \quad B_p = D^* \frac{Cm}{(1-C)m_{cp}}$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \nabla p^e \quad (19)$$

В 5 уравнениях 5 неизвестных:  $\rho, C, V_1, V_2, V_3$

28



**Неидеальный газ.** Воспользуемся первым из УРС:  $d\gamma = -\beta_T \gamma d p^e + \sum_{k=1}^n \alpha_k \gamma d C_k$

$$\Rightarrow dp^e = K_T \left[ -\frac{d\gamma}{\gamma} + \alpha_1 dC_1 + \alpha_2 dC_2 \right] \quad \text{или} \quad \nabla p^e = K_T \left[ \frac{\nabla \rho}{\rho} + \alpha_1 \nabla C_1 + \alpha_2 \nabla C_2 \right]$$

$$\text{или} \quad \nabla p^e = K_T \left[ \frac{\nabla \rho}{\rho} + (\alpha_2 - \alpha_1) \nabla C_2 \right] \quad (20)$$

По определению:  $\alpha_k = \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial C_k} \right)_p \approx \frac{\gamma_k}{\gamma} = \frac{m_k}{\rho_k} \frac{\rho}{m_{cp}} = \frac{1}{C_k} \frac{m_k}{m_{cp}} \Rightarrow \quad (21)$

$$\alpha_2 - \alpha_1 \approx \left( \frac{m_2}{C_2} - \frac{m_1}{C_1} \right) \frac{1}{m_{cp}} = \frac{m_2 C_1 - m_1 C_2}{m_1 C_1 + m_2 C_2} \frac{1}{C_1 C_2} \begin{matrix} > 0 \\ < 0 \end{matrix} \quad (22)$$

**Второе из УРС:**

$$dg_k = \alpha_k \gamma dp^e + \sum_{k=1}^2 \beta_k^l dC_k, \quad \beta_k^l = \left( \frac{\partial g_k}{\partial C_l} \right)_{p, C_j, j \neq l} = \frac{\partial}{\partial C_l} (RT m_k^{-1} \ln(C_k \gamma_k)) =$$

$$RT m_k^{-1} \left[ \frac{\partial \ln C_k}{\partial C_l} + \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial C_l} \right] = \frac{RT}{m_k C_k} \left[ \delta_{kl} + \frac{C_k}{C_l} \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln C_l} \right] = \frac{RT}{m_k C_k} g_{kl} \quad (23)$$

$$g_{kl} = \begin{cases} 1 + \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln C_k}, & l = k; \\ \frac{C_k}{C_l} \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln C_l}, & l \neq k. \end{cases}$$

Термодинамические множители

29

$$\mathbf{J}_2 = -D_2^* \rho f_{22} \nabla C_2 - B_2 \nabla p^e \quad (25)$$

$$B_2 = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\rho RT} D_2^* m_2 = \frac{D_2^* m_2}{\rho RT} \frac{m_2 C_1 - m_1 C_2}{m_1 C_1 + m_2 C_2} \frac{1}{C_1 C_2} \begin{matrix} > 0 \\ < 0 \end{matrix}$$

**Модель неидеального газа с бародиффузией  $C=C_2$**

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (26)$$

$$\rho \frac{dC}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}, \quad (27)$$

$$\rho \frac{dv}{dt} = \nabla p^e \quad (28)$$

**Определяющие соотношения**

$$\begin{cases} \mathbf{J} = -D\rho \nabla C + B_0 \rho^{-1} \nabla p^e, \\ \nabla p^e = K_T \left[ \frac{\nabla \rho}{\rho} + \Delta \alpha \nabla C \right] \\ D = D^* f(C), \quad B_0 = \frac{\Delta \alpha}{RT} D^* m \end{cases}$$

В 5 уравнениях 5 неизвестных:  $\rho, C, V_1, V_2, V_3$

31

$$\Rightarrow X_2 - X_1 = -\frac{1}{T} (\nabla g_2 - \nabla g_1) = -\frac{1}{T} \left[ (\alpha_2 - \alpha_1) \gamma \nabla p^e + \left( \frac{RT}{m_2 C_2} g_{22} - \frac{RT}{m_2 C_2} g_{21} - \frac{RT}{m_1 C_1} g_{12} + \frac{RT}{m_1 C_1} g_{11} \right) \nabla C_2 \right]$$

Из условия симметрии:  $\beta_{12} = \beta_{21} \Rightarrow \frac{RT}{m_2 C_2} g_{21} = \frac{RT}{m_1 C_1} g_{12}$  и  $g_{21} = \frac{C_2}{C_1} g_{12}$

Определяем термодинамическую силу

$$X_2 - X_1 = -\frac{1}{T} (\nabla g_2 - \nabla g_1) = -\frac{(\alpha_2 - \alpha_1)}{\rho T} \gamma \nabla p^e - \frac{RT}{m_2 C_2} f_{22} \nabla C_2$$

$$f_{22} = g_{22} \left( 1 + \frac{m_2 C_2}{m_1 C_1} \frac{g_{11}}{g_{22}} \right) - g_{21} \left( 1 + \frac{m_2}{m_1} \right)$$

Отличается от (12)  $\sigma_s = -\mathbf{J}_2 \cdot \frac{1}{T} \left[ -\frac{(\alpha_2 - \alpha_1)}{\rho} \gamma \nabla p^e - \frac{RT}{m_2 C_2} f_{22} \nabla C_2 \right] \geq 0$

$$\Rightarrow \mathbf{J}_2 = -L_{22} \left[ \frac{(\alpha_2 - \alpha_1)}{\rho T} \gamma \nabla p^e + \frac{R}{m_2 C_2} f_{22} \nabla C_2 \right] \quad (24)$$

Далее поступаем аналогично

$$C_2 \ll 1, \nabla p^e = 0: \quad \mathbf{J}_2 = -\frac{L_{22} R \nabla C_2}{m_2 C_2} \Rightarrow L_{22} = \frac{D_2^* m_2 \rho C_2}{R} \quad 30$$

$T = const$

**Диффузия и напряжения**

**Две основные причины:** различие в парциальных коэффициентах (подвижностях) и различие размеров атомов

Уравнение Гиббса  $dg = -\rho^{-1} \varepsilon_{ij} d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n g_k dC_k \quad (1)$

**Определяющие соотношения (I)**

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

(2)

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

Обратимые деформации непосредственно связаны с упругими напряжениями

Необратимые деформации есть следствие необратимых процессов, приводящих к перераспределению концентраций

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

$$d\varepsilon_{ij}^r = s_{ij\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta}^e \quad d\varepsilon_{ij}^i = \sum_{k=1}^n \alpha_{ij}^{(k)} dC_k$$

С учетом принятых условий для двухкомпонентной системы имеем:

**Л.11 - выписали модель многокомпонентной деформируемой среды, но диффузию оставили без внимания**

$$d\sigma_{ij}^e = 2\mu d\varepsilon_{ij} + \delta_{ij} [\lambda d\varepsilon_{kk} - K dw] \quad (3)$$

$$w = 3 \sum_{k=1}^n \alpha_k (C_k - C_{k0}) = 3(\alpha_2 - \alpha_1) C_2$$

$$C_1 + C_2 = 1 \quad \varepsilon_{kk} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}$$

32



**Определяющие соотношения (II)** - соотношения для обобщенных термодинамических потоков

Для потоков компонентов аналогично бародиффузии находим:

$$\mathbf{A} \quad \mathbf{J}_k = - \sum_{l=1}^n L_{kl} \nabla \left( \frac{g_l}{T} \right) = - \rho \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj} \nabla C_j + \sum_{(i,j)} B_{ij}^{(k)} \nabla \sigma_{ij}, \quad T = const \quad (4)$$

$$D_{kj} = \frac{1}{T\rho} \sum_{l=1}^n L_{kl} \beta_j^{(l)} \quad \text{— обычные парциальные коэффициенты диффузии (в общем случае — тензоры)}$$

$$B_{ij}^{(k)} = \sum_{l=1}^n \alpha_{ij}^{(l)} \frac{L_{kl}}{T\rho} \quad \text{— коэффициенты переноса под действием напряжений}$$

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

$\alpha_{ij}^{(l)}, \beta_j^{(l)}$  это те же коэффициенты, которые «стоят» в обобщенных УРС

$$\beta_j^{(k)} = \frac{\partial g_k}{\partial C_l} = \frac{RT}{m_k C_k} g_{kl}, \quad g_{kl} = \delta_{kl} + \frac{C_k}{C_l} \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln C_l}, \quad dg_k = \frac{RT}{m_k} d \ln(\gamma_k C_k) \quad \text{коэффициенты активности}$$

Вывод совершенно аналогичен тому, как это сделано для бародиффузии! <sup>33</sup>

Бинарная система:

$$\begin{cases} dg_1 = \beta_1^{(1)} dC_1 + \beta_2^{(1)} dC_2 - \rho^{-1} \alpha_{lm}^{(1)} d\sigma_{lm}^e \\ dg_2 = \beta_1^{(2)} dC_1 + \beta_2^{(2)} dC_2 - \rho^{-1} \alpha_{lm}^{(2)} d\sigma_{lm}^e \end{cases}$$

Идеальный раствор, т.е.  $g_{12} = g_{21} = 0$

$$D_{11} = \frac{1}{\rho} \frac{L_{11}}{T} [\beta_1^1 - \beta_1^2 - \beta_2^1 + \beta_2^2] =$$

$$= \frac{1}{\rho} \frac{L_{11}}{T} \left[ \frac{RT}{m_1 C_1} + \frac{RT}{m_2 C_2} \right] = \frac{1}{\rho} \frac{L_{11} R}{m_1 C_1} \left[ 1 + \frac{m_1 C_1}{m_2 C_2} \right]$$

Подставляем феноменологический к-т через к-т самодиффузии:

$$D_{11} = D_{11}^0 \left[ 1 + \frac{m_1 C_1}{m_2 C_2} \right] \approx D_{11}^0$$

Теперь находим к-т переноса под действием напряжений:

$$B_{lm}^{(1)} = \delta_{lm} \frac{L_{11} \alpha_1 + L_{12} \alpha_2}{3T\rho} = \delta_{lm} \frac{L_{11}}{3T\rho} (\alpha_1 - \alpha_2) = D_{11}^0 \frac{m_1 C_1}{3RT} (\alpha_1 - \alpha_2) \delta_{lm} \quad \Rightarrow$$

$$\mathbf{J}_1 = -\rho D_{11}^0 \left[ 1 + \frac{m_1 C_1}{m_2 C_2} \right] \nabla C_1 + D_{11}^0 \frac{m_1 C_1}{3RT} (\alpha_1 - \alpha_2) \delta_{lm} \nabla \sigma_{lm}^e = -\rho D_{11} \nabla C_1 + B_{11}^0 C_1 \nabla \sigma_{kk}^e$$

35

**Изотропная среда**

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

В теории диффузии распространены два типа приближений:

Идеальный раствор  $dg_k = \frac{RT}{m_k} d \ln(C_k) \quad \Rightarrow \quad g_{ij} = \begin{cases} 1, i=j \\ 0, i \neq j \end{cases}$

Неидеальный раствор  $|L_{ij}| \ll L_{ii}$

Все формулы в этих двух случаях существенно упрощаются

Диагональные феноменологические коэффициенты в любом случае находятся при анализе самодиффузии:

$$D_{kk} = \frac{L_{kk} R}{m_k C_k \rho} = D_k^* \quad (5)$$

**Б Расширенная термодинамика:**

$$\mathbf{J}_k = -\rho \sum_{m=1}^{n-1} D_{km} \nabla C_m + B_{ij}^{(k)} \nabla \sigma_{ij} - t_{rk} \frac{\partial \mathbf{J}_k}{\partial t} \quad (6)$$

34

Как понимать неидеальный раствор для бинарной системы при условии равенства нулю перекрестных феноменологических коэффициентов?

$$\mathbf{J}_2 = -\frac{L_{22}}{T} \nabla g_{22} = -\frac{L_{22}}{T} [\beta_1^{(2)} \nabla C_1 + \beta_2^{(2)} \nabla C_2] + \alpha_2 \frac{L_{22}}{T\rho} \nabla \sigma_{kk}^e = -\mathbf{J}_{11}$$

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{L_{11}}{T} \nabla g_{11} = -\frac{L_{11}}{T} [\beta_1^{(1)} \nabla C_1 + \beta_2^{(1)} \nabla C_2] + \alpha_1 \frac{L_{11}}{T\rho} \nabla \sigma_{kk}^e =$$

$$= -\rho D_{11}^0 \left[ g_{11} - \frac{m_1 C_1}{m_2 C_2} g_{21} \right] \nabla C_1 + \alpha_1 \frac{D_{11}^0 m_1 C_1}{RT} \nabla \sigma_{kk}^e$$

В общем случае имеем

$$D_{11} = \frac{1}{\rho} \frac{L_{11}}{T} [\beta_1^1 - \beta_1^2 - \beta_2^1 + \beta_2^2] =$$

$$= D_{11}^0 \left[ g_{11} - \frac{m_1 C_1}{m_2 C_2} g_{12} - g_{21} + \frac{m_1 C_1}{m_2 C_2} g_{22} \right] = D_{11}^0 \left[ g_{11} - 2g_{21} + \frac{m_1 C_1}{m_2 C_2} g_{22} \right]$$

$$B_{lm}^{(1)} = \delta_{lm} \frac{\alpha_1}{3} \frac{L_{11} \alpha_1 + L_{12} \alpha_2}{T\rho} = \frac{\alpha_1}{3} \frac{D_{11}^0 m_1 C}{RT} (\alpha_1 - \alpha_2)$$

В случае диффузии по вакансионному механизму имеются особенности

36

### Коэффициенты концентрационного расширения

По определению:  $\alpha_k = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial C_k} \right)_{C_j, j \neq k}$

Есть подобие с объемным коэффициентом теплового расширения

$$\alpha_k = \frac{\omega_k}{\sum_{j=1}^n \omega_j} \quad \text{или} \quad \alpha_k = \frac{v_k}{\sum_{j=1}^n v_j}$$

$$\text{мольный объем} = \frac{\text{Молярная масса}}{\text{Парциальная плотность}}$$

Это – только верхняя оценка!

Если диффузия под действие напряжений не существенна, то вследствие подобия линейных законов термоупругости и массоупругости оценить напряжения в диффузионной зоне можно, используя тот же аппарат, что и в теории термоупругости!

37

### Система уравнений массоупругости

В бинарной системе остается единственное уравнение - уравнение для потока примеси

Раствор – неидеальный, среда - изотропная

$$\mathbf{J}_1 = -\rho D_{11}^0 \left[ g_{11} - \frac{m_1 C_1}{m_2 C_2} g_{21} \right] \nabla C_1 + \alpha_1 \frac{D_{11}^0 m_1 C_1}{RT} \nabla \sigma_{kk}^e = -\rho D_{11} \nabla C_1 + B_1^0 C_1 \nabla \sigma_{kk}^e$$

$$\rho \frac{dC_1}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_1 = 0,$$

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad \rho \frac{du}{dt} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v}$$

Если примем  $\boldsymbol{\sigma} \equiv \boldsymbol{\sigma}^e$ , придем к системе уравнений «массоупругости»

$$\begin{cases} d\sigma_{ij}^e = 2\mu d\varepsilon_{ij} + \delta_{ij} [\lambda d\varepsilon_{kk} - K dw] \\ w = 3 \sum_{k=1}^n \alpha_k (C_k - C_{k0}) = 3(\alpha_1 - \alpha_2) C_1 \end{cases}$$

38

### Термоупругость и массоупругость

для малых деформаций, скоростей и ускорений:

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

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial C_2}{\partial t} = \nabla \cdot [D_2^* g_{22} \nabla C_2] - \frac{\alpha_2 D_2^* m_2}{RT\rho} \nabla \cdot (C_2 \nabla \sigma_{kk}) \\ \sigma_{ij} = 2\mu \varepsilon_{ij} + \delta_{ij} [\lambda \varepsilon_{kk} - 3K(\alpha_2 - \alpha_1)(C_2 - C_{20})] \end{cases}$$

Полной аналогии нет

$$\begin{cases} \rho c_\sigma \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot (\lambda_T \nabla T) - \alpha_T T \frac{\partial \sigma_{kk}}{\partial t} \\ \sigma_{ij} = 2\mu \varepsilon_{ij} + \delta_{ij} [\lambda \varepsilon_{kk} - 3K\alpha_T(T - T_0)] \end{cases}$$

Задачи:

связанные, несвязанные, статические, динамические

39