УДК 539.3

Механотермодифузійні процеси в багатокомпонентних твердих розчинах з урахуванням необоротності локального зміщення маси

Ольга Грицина

к. ф.-м. н., с. н. с., Центр математичного моделювання ІППММ ім. Я. С. Підстригача НАН України, вул. Дж. Дудаєва, 15, Львів, 79005; e-mail: gryt@cmm.lviv.ua

*З використанням підходів і методів нерівноважної термодинаміки та механіки суцільних середовищ отримано повну систему рівнянь для опису взаємозв'язаних механотермодифузійних процесів у деформівному хімічно інертному **n**-компонентному твердому розчині з урахуванням необоротності процесу локального зміщення маси. Показано, що наслідком врахування необоротності процесу локального зміщення маси є реологічні визначальні співвідношення. Побудована модель дозволяє дослідити, зокрема, динаміку становлення приповерхневої неоднорідності напружено-деформованого стану твердих розчинів та вивчити за об'ємного підходу закономірності розподілу компонент твердого розчину у приповерхневих областях. Відтак вона є ефективною при дослідженні тонких плівок, волокон, які характеризуються співвимірністю вкладів поверхневого та об'ємного чинників у внутрішню енергію.*

Ключові слова: твердий розчин, взаємозв'язані механотермодифузійні процеси, необоротне зміщення маси, нелокальність.

Вступ. Уперше процес локального зміщення маси при розгляді термопружних систем враховано у працях Я. Й. Бурака [1]. У розвиток ідеї, запропонованої в [1], на основі лагранжевого підходу були побудовані локально-градієнтні моделі [2], які дозволяли вивчати за об'ємного опису приповерхневі та приконтактні явища у термопружних тілах, у тому числі твердих розчинах. На цій основі було вивчено закономірності розподілу компонент твердих розчинів та напружено-деформованого стану у приповерхневих областях тіл простої геометрії.

У роботі [3] базові співвідношення математичної моделі термопружного твердого розчину із врахуванням локального зміщення маси записано у змінних Ейлера (з орієнтацією на лабораторну систему координат). Однак, в усіх перелічених дослідженнях локальне зміщення маси описувалося у наближенні оборотного, що не дозволяло вивчати динаміку його становлення, зокрема у приповерхневій області. Слід відзначити, що у праці [4] враховано необоротність процесу локального зміщення маси в електропровідних в'язких рідинах.

Метою даного дослідження є формулювання повної системи рівнянь механотермодифузії деформівного твердого розчину із врахуванням необоротності процесу локального зміщення маси скелета.

1. Рівняння балансу маси та ентропії

Розглянемо n-компонентний хімічно інертний ізотропний твердий розчин, який складається із підсистем скелета (підсистема n) та домішок (підсистеми $k = \overline{1, n-1}$). Тіло перебуває в умовах дифузійного насичення під дією зовнішніх силового та температурного навантаження. Поряд із спричиненими такою зовнішньою дією процесами деформування, тепло- й масоперенесення будемо також враховувати можливість упорядкування структури тіла (локальне зміщення маси) [3, 4]. Таке упорядкування будемо описувати у наближенні необоротного процесу.

Тіло, яке займає область (V) евклідового простору та обмежене гладкою поверхнею (Σ), віднесемо до декартової системи координат $\{x_i\}$ з ортонормованим базисом $\{\vec{\ni}_i\}$ $\left(i = \overline{1,3}\right)$. Відтак місцеперебування будь-якої точки простору визначається її радіус-вектором $\vec{r} = \sum_{i=1}^{3} x_i \vec{\ni}_i$.

Для опису процесу масоперенесення введемо скалярні поля хімічних потенціалів $\mu_k(\vec{r}, t)$, густин $\rho_k(\vec{r}, t)$, векторні поля дифузійних потоків маси $\vec{J}_{mk}$ компонент твердого розчину та вектор потоку маси $\vec{J}^{s}_{mn}$, спричинений упорядкуванням структури тіла (скелета). Тоді рівняння балансу маси підсистем твердого розчину в інтегральній формі мають вигляд [3]

$$\frac{d}{dt}\int_{(V)} \rho_k dV = -\int_{(\Sigma)} \rho_k \vec{v}_k \cdot \vec{n} d\Sigma, \qquad k = \overline{1, n-1}, \tag{1}$$

$$\frac{d}{dt}\int_{(V)} \rho_n dV = -\int_{(\Sigma)} \left(\rho_n \vec{v}_n + \vec{J}^{s}_{mn}\right) \cdot \vec{n} d\Sigma, \tag{2}$$

де $\vec{v}_k$ — вектор швидкості k-ої компоненти у точці евклідового простору з радіус-вектором $\vec{r}$, $\vec{n}$ — вектор зовнішньої нормалі до поверхні тіла (Σ).

Введемо вектор $\vec{\Pi}_m$ локального зміщення маси скелета [3]

$$\vec{\Pi}_m(\vec{r}, t) = \int_0^t \vec{J}^{s}_{mn}(\vec{r}, t') dt' . \tag{3}$$

Звідси для визначення вектора $\vec{J}^{s}_{mn}$ маємо таке співвідношення

$$\vec{J}^{s}_{mn} = \frac{\partial \vec{\Pi}_m}{\partial t} . \tag{4}$$

Поряд із континуумами скелета та домішок введемо у розгляд континуум центрів мас, який характеризуватимемо густиною ρ

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{k=1}^{n} \rho_k(\vec{r}, t) \tag{5}$$

та вектором $\vec{v}$ швидкості центра мас частинок тіла

$$\vec{v} = \frac{1}{\rho}\left(\sum_{k=1}^{n} \rho_k \vec{v}_k + \frac{\partial \vec{\Pi}_m}{\partial t}\right). \tag{6}$$

Якщо додати рівняння (1), (2) і врахувати формули (4), (5), то отримаємо рівняння балансу маси континуума центрів мас у загальноприйнятому вигляді [5]

$$\frac{d}{dt}\int_{(V)} \rho\, dV = -\int_{(\Sigma)} \rho \vec{v} \cdot \vec{n}\, d\Sigma. \tag{7}$$

З урахуванням теореми Остоградського–Гаусса [6] рівняння (1), (2), (7) балансу маси у локальній формі набувають вигляду

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k \vec{v}_k) = 0, \quad k = \overline{1, n-1}, \tag{8}$$

$$\frac{\partial \rho_n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(\rho_n \vec{v}_n + \frac{\partial \vec{\Pi}_m}{\partial t}\right) = 0, \tag{9}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0. \tag{10}$$

Тут $\vec{\nabla} = \sum_{i=1}^{3} \partial ... / \partial x_i \vec{э}_i$ — оператор Гамільтона.

Для векторів $\vec{J}_{mk}$ потоків маси компонент твердого розчину маємо [3]

$$\vec{J}_{mk} = \rho_k \left(\vec{v}_k - \vec{v}\right). \tag{11}$$

Співвідношенням $C_k = \rho_k / \rho$ ($k = \overline{1, n-1}$) введемо концентрації компонент твердого розчину. Тоді рівняння (8), (9) балансу маси можна записати так

$$\rho \frac{dC_k}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{mk}, \quad k = \overline{1, n-1}, \tag{12}$$

$$\rho \frac{dC_n}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \left(\vec{J}_{mn} + \frac{\partial \vec{\Pi}_m}{\partial t}\right). \tag{13}$$

Тут $d.../dt = \partial.../\partial t + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}...$ — оператор субстанціональної похідної за часом. Слід зазначити, що наслідком співвідношень (5), (6) та (11) є

$$\sum_{k=1}^{n} \vec{J}_{mk} = -\frac{\partial \vec{\Pi}_m}{\partial t}. \tag{14}$$

Введемо величину $\rho_{m\pi}$, яка має розмірність густини маси, і яку назвемо густиною наведеної маси скелета [3, 4]. Приймаємо, що для довільного тіла скінченних розмірів (область (V)) вектор $\vec{\Pi}_m$ локального зміщення маси та густина $\rho_{m\pi}$ задовольняють таке інтегральне співвідношення [4, 7]

$$\int_{(V)} \vec{\Pi}_m dV = \int_{(V)} \rho_{m\pi} \vec{r} dV . \tag{15}$$

Як наслідок із формули (15) маємо [7]

$$\int_{(V)} \rho_{m\pi} dV = 0 , \tag{16}$$

$$\rho_{m\pi} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\Pi}_m . \tag{17}$$

Якщо співвідношення (17) продиференціювати за часом і врахувати формулу (4), то одержимо рівняння

$$\frac{\partial \rho_{m\pi}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}^{s}_{mn} = 0 , \tag{18}$$

яке має форму закону збереження наведеної маси скелета [4].

В інтегральній формі рівняння балансу ентропії має вигляд [5]

$$\frac{d}{dt} \int_{(V)} \rho s dV = -\oint_{(\Sigma)} \vec{J}_s \cdot \vec{n} \, d\Sigma - \oint_{(\Sigma)} \rho s \vec{v} \cdot \vec{n} \, d\Sigma + \int_{(V)} \sigma_s dV + \int_{(V)} \rho \frac{\Re}{T} dV . \tag{19}$$

Тут s — питома ентропія; $\vec{J}_s$ — вектор густини потоку ентропії; σ_s — виникнення ентропії за одиницю часу; T — абсолютна температура; $\Re$ — джерело тепла.

Якщо врахувати теорему Остоградського–Гаусса, то у локальній формі рівняння (19) є таким

$$\rho T \frac{ds}{dt} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_q + \frac{1}{T} \vec{J}_q \cdot \vec{\nabla} T + T\sigma_s + \rho \Re . \tag{20}$$

Тут $\vec{J}_q = T\vec{J}_s$ — вектор густини потоку тепла.

2. Рівняння балансу енергії

Приймаємо, що повна енергія твердого розчину у довільний момент часу є сумою внутрішньої ρu (u — питома внутрішня енергія) та кінетичної $\rho \vec{v}^2 / 2$ енергій. Відповідно до закону збереження енергії, її зміна може відбутися внаслідок наявності конвективної складової потоку, дії внутрішніх поверхневих сил потужності $\hat{\sigma} \cdot \vec{v}$, потоку тепла $\vec{J}_q$, роботи, затраченої на перенесення маси $\sum_{k=1}^{n} \mu_k \vec{J}_{mk}$ й «упорядкування» структури тіла $\mu_\pi \, \partial \vec{\Pi}_m / \partial t$, а також дії масових сил $\vec{F}$ та розподілених теплових джерел потужності $\Re$

$$\frac{d}{dt} \int_{(V)} \rho \left(u + \frac{1}{2} \vec{v}^2 \right) dV = -\oint_{(\Sigma)} \left[\rho \left(u + \frac{1}{2} \vec{v}^2 \right) \vec{v} - \hat{\sigma} \cdot \vec{v} + \vec{J}_q + \right.$$

$$+\sum_{k=1}^{n}\mu_k \vec{J}_{mk}+\mu_\pi \frac{\partial \vec{\Pi}_m}{\partial t}\Bigg]\cdot \vec{n}\, d\Sigma+\int\limits_{(V)}\left(\rho \vec{F}\cdot \vec{v}+\rho\Re\right)dV\,. \qquad (21)$$

Тут $\hat{\sigma}$ — тензор напружень, μ_π — міра зміни внутрішньої енергії системи, зумовленої локальним зміщенням маси скелета.

Якщо врахувати рівняння балансу маси (10), (12), (13), ентропії (20), формулу (14), а також теорему Остоградського–Гаусса, то з (21) отримуємо таку локальну форму рівняння балансу енергії

$$\rho\frac{du}{dt}=\rho T\frac{ds}{dt}+\hat{\sigma}:\frac{d\hat{e}}{dt}+\sum_{k=1}^{n-1}\rho\mu_k'\frac{dC_k}{dt}-\mu_\pi'\frac{\partial \vec{\nabla}\cdot\vec{\Pi}_m}{\partial t}-\vec{\nabla}\mu_\pi'\cdot\frac{\partial \vec{\Pi}_m}{\partial t}-$$
$$-\sum_{k=1}^{n-1}\vec{J}_k\cdot\vec{\nabla}\mu_k'-\vec{J}_q\cdot\frac{\vec{\nabla}T}{T}-T\sigma_S-\vec{v}\cdot\left(\rho\frac{d\vec{v}}{dt}-\vec{\nabla}\cdot\hat{\sigma}-\rho\vec{F}\right). \qquad (22)$$

Тут $\hat{e}=\left(\vec{\nabla}\otimes\vec{u}+\vec{u}\otimes\vec{\nabla}\right)/2$ — тензор деформації, $\vec{u}$ — вектор переміщення, «$\otimes$» — знак діадного (мультиплікативного) добутку; $\mu_k'=\mu_k-\mu_n$, $\mu_\pi'=\mu_\pi-\mu_n$.

З огляду на подання (17) та рівняння (10) балансу маси континуума центрів мас, з формули (22) одержуємо таке рівняння балансу внутрішньої енергії

$$\rho\frac{du}{dt}=\rho T\frac{ds}{dt}+\hat{\sigma}_*:\frac{d\hat{e}}{dt}+\sum_{k=1}^{n-1}\rho\mu_k'\frac{dC_k}{dt}+\rho\mu_\pi'\frac{d\rho_m}{dt}-\rho\vec{\nabla}\mu_\pi'\cdot\frac{d\vec{\pi}_m}{dt}-$$
$$-\sum_{k=1}^{n-1}\vec{J}_k\cdot\vec{\nabla}\mu_k'-\vec{J}_q\cdot\frac{\vec{\nabla}T}{T}-T\sigma_s-\vec{v}\cdot\left(\rho\frac{d\vec{v}}{dt}-\vec{\nabla}\cdot\hat{\sigma}_*-\rho\vec{F}_*\right). \qquad (23)$$

Тут $\vec{\pi}_m=\vec{\Pi}_m/\rho$ — питомий вектор локального зміщення маси, $\rho_m=\rho_{m\pi}/\rho$ — питома густина наведеної маси,

$$\hat{\sigma}_*=\hat{\sigma}-\rho\left(\rho_m\mu_\pi'-\vec{\pi}_m\cdot\vec{\nabla}\mu_\pi'\right)\hat{I}, \qquad \vec{F}_*=\vec{F}-\rho_m\vec{\nabla}\mu_\pi'+\vec{\pi}_m\cdot\vec{\nabla}\otimes\vec{\nabla}\mu_\pi',$$

$\hat{I}$ — одиничний тензор.

Подамо вектор $\vec{\nabla}\mu_\pi'$ сумою його оборотної $\vec{\nabla}\mu_\pi'^r$ та необоротної $\vec{\nabla}\mu_\pi'^i$ складових, тобто $\vec{\nabla}\mu_\pi'=\vec{\nabla}\mu_\pi'^r+\vec{\nabla}\mu_\pi'^i$. Тоді рівняння (23) балансу внутрішньої енергії набуде вигляду

$$\rho\frac{du}{dt}=\rho T\frac{ds}{dt}+\hat{\sigma}_*:\frac{d\hat{e}}{dt}+\sum_{k=1}^{n-1}\rho\mu_k'\frac{dC_k}{dt}+\rho\mu_\pi'\frac{d\rho_m}{dt}-\rho\vec{\nabla}\mu_\pi'^r\cdot\frac{d\vec{\pi}_m}{dt}-$$
$$-\rho\vec{\nabla}\mu_\pi'^i\cdot\frac{d\vec{\pi}_m}{dt}-\sum_{k=1}^{n-1}\vec{J}_{mk}\cdot\vec{\nabla}\mu_k'-\vec{J}_q\cdot\frac{\vec{\nabla}T}{T}-T\sigma_s-\vec{v}\cdot\left(\rho\frac{d\vec{v}}{dt}-\vec{\nabla}\cdot\hat{\sigma}_*-\rho\vec{F}_*\right). \qquad (24)$$

Якщо врахувати інваріантність рівняння балансу внутрішньої енергії щодо просторових трансляцій та прийняти, що внутрішня енергія u визначається скалярними s, $\{C_k\}$ $\left(k=\overline{1,n-1}\right)$, ρ_m, векторним $\vec{\pi}_m$ та тензорним $\hat{e}$ параметрами, тобто $u = u\left(s, \hat{e}, \{C_k\}, \rho_m, \vec{\pi}_m\right)$, то з формули (24) отримуємо таку диференціальну 1-форму

$$du = Tds + \rho^{-1}\hat{\sigma}_* : d\hat{e} + \sum_{k=1}^{n-1}\mu'_k dC_k + \mu'_\pi d\rho_m - \vec{\nabla}\mu''^r_\pi \cdot d\vec{\pi}_m , \tag{25}$$

вираз для виробництва ентропії

$$\sigma_s = -\vec{J}_q \cdot \frac{\vec{\nabla}T}{T^2} - \sum_{k=1}^{n-1}\vec{J}_{mk} \cdot \frac{\vec{\nabla}\mu'_k}{T} - \rho\frac{d\vec{\pi}_m}{dt} \cdot \frac{\vec{\nabla}\mu''^i_\pi}{T} \tag{26}$$

та рівняння балансу імпульсу

$$\rho\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{\nabla} \cdot \hat{\sigma}_* + \rho\vec{F}_* . \tag{27}$$

Аналіз співвідношень (25)–(27) показує, що врахування процесу локального зміщення маси скелета у твердому розчині у підсумку привело до переозначення тензора напружень та вектора масових сил, розширення, порівняно з класичною моделлю, простору параметрів стану (поряд із s, $\hat{e}$, $\{C_k\}$ $\left(k = \overline{1, n-1}\right)$ параметрами стану також є густина наведеної маси скелета ρ_m та вектор локального зміщення маси $\vec{\pi}_m$), а також до виникнення додаткової термодинамічної сили, пов'язаної з необоротною складовою градієнта величини μ'_π.

4. Рівняння стану

З допомогою співвідношення $f = u - Ts + \vec{\pi}_m \cdot \vec{\nabla}\mu''^r_\pi$ перейдемо у виразі (25) до питомої узагальненої вільної енергії Гельмгольца. Для $f = f\left(T, \hat{e}, \{C_k\}, \rho_m, \vec{\nabla}\mu''^r_\pi\right)$ отримуємо таке узагальнене рівняння Гіббса

$$df = -sdT + \rho^{-1}\hat{\sigma}_* : d\hat{e} + \sum_{k=1}^{n-1}\mu'_k dC_k + \mu'_\pi d\rho_m + \vec{\pi}_m \cdot d\vec{\nabla}\mu''^r_\pi . \tag{28}$$

З рівняння Гіббса (28) в силу незалежності параметрів $T, \hat{e}, \{C_k\}, \rho_m, \vec{\nabla}\mu''^r_\pi$ ($k = \overline{1, n-1}$) маємо такі рівняння стану

$$s = -\left.\frac{\partial f}{\partial T}\right|_{\hat{e}, \{C_k\}, \rho_m, \vec{\nabla}\mu''^r_\pi}, \quad \hat{\sigma}_* = \rho\left.\frac{\partial f}{\partial \hat{e}}\right|_{T, \{C_k\}, \rho_m, \vec{\nabla}\mu''^r_\pi}, \quad \vec{\pi}_m = \left.\frac{\partial f}{\partial\left(\vec{\nabla}\mu''^r_\pi\right)}\right|_{T, \hat{e}, \{C_k\}, \rho_m},$$

$$\mu'_k = \left.\frac{\partial f}{\partial C_k}\right|_{T, \hat{e}, \rho_m, \vec{\nabla}\mu''^r_\pi} \; (k = \overline{1, n-1}), \quad \mu'_\pi = \left.\frac{\partial f}{\partial \rho_m}\right|_{T, \hat{e}, \{C_k\}, \vec{\nabla}\mu''^r_\pi} . \tag{29}$$

Розкладемо вільну енергію f в ряд за збуреннями параметрів стану та для малих збурень обмежимося в цьому розвиненні квадратичними членами

$$f = f_0 - s_0\left(T - T_0\right) + \mu'_{\pi 0}\rho_m + \frac{a_1^\sigma}{2\rho_0} I_1^2 + \frac{a_2^\sigma}{\rho_0} I_2 + \frac{1}{2} a_T^s \left(T - T_0\right)^2 +$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{n-1}\sum_{l=1}^{n-1} a_{\mu c}^{kl} C_l\, C_k + \frac{1}{2} a_\rho^\mu \rho_m^2 + \frac{1}{2} a_\mu^\pi \left(\vec{\nabla}\mu_\pi'^r\right)^2 + \frac{a_{eT}}{\rho_0} I_1\left(T - T_0\right) + a_{\rho T}\rho_m\left(T - T_0\right) +$$
$$+\frac{a_{e\rho}}{\rho_0} I_1\,\rho_m + \sum_{k=1}^{n-1} a_{\rho c}^k \rho_m C_k + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{a_{ec}^k}{\rho_0} I_1 C_k + \sum_{k=1}^{n-1} a_{Tc}^k\left(T - T_0\right) C_k\,. \qquad (30)$$

Тут $I_1 = \hat{e} : \hat{I} \equiv e$, $I_2 = \hat{e} : \hat{e}$ — перший та другий інваріанти тензора деформації відповідно; a_1^σ, a_2^σ, a_T^s, a_ρ^μ, a_μ^π, a_{eT}, $a_{\rho T}$, $a_{e\rho}$, $a_{\mu c}^{kp}$, $a_{\rho c}^k$, a_{ec}^k, a_{Tc}^k ($k = \overline{1, n-1}$) — характеристики матеріалу; f_0, s_0 та $\mu'_{\pi 0}$ — значення вільної енергії, ентропії та потенціалу μ'_π у вихідному стані. Зазначимо, що при записі виразу для вільної енергії ми приймали, що у вихідному стані $\hat{e} = 0$, $T = T_0$, $\rho_m = 0$, $\vec{\nabla}\mu_\pi'^r = 0$, $C_k = 0$ ($k = \overline{1, n-1}$), $s = s_0$, $\hat{\sigma}_* = 0$, $\mu'_\pi = \mu'_{\pi 0}$, $\vec{\pi}_m = 0$.

На основі співвідношень (30) та (29) отримаємо такі лінійні рівняння стану

$$s = s_0 - \left[a_T^s\left(T - T_0\right) + \rho_0^{-1} a_{eT} e + a_{\rho T}\rho_m + \sum_{k=1}^{n-1} a_{Tc}^k C_k\right],$$
$$\hat{\sigma}_* = 2a_2^\sigma \hat{e} + \left[a_1^\sigma e + a_{eT}\left(T - T_0\right) + a_{e\rho}\rho_m + \sum_{k=1}^{n-1} a_{ec}^k C_k\right]\hat{I},$$
$$\mu'_k = \sum_{l=1}^{n-1} a_{\mu c}^{kl} C_l + a_{Tc}^k\left(T - T_0\right) + \rho_0^{-1} a_{ec}^k e + a_{\rho c}^k \rho_m, \qquad (k = \overline{1, n-1})$$
$$\mu'_\pi = \mu'_{\pi 0} + a_\rho^\mu \rho_m + \rho_0^{-1} a_{e\rho} e + a_{\rho T}\left(T - T_0\right) + \sum_{k=1}^{n-1} a_{\rho c}^k C_k,$$
$$\vec{\pi}_m = a_\mu^\pi \vec{\nabla}\mu_\pi'^r. \qquad (31)$$

5. Кінетичні співвідношення

Подамо рівняння (26) для виробництва ентропії у вигляді

$$\sigma_s = \sum_{l=1}^{n+1} \vec{j}_l \cdot \vec{X}_l\,, \qquad (32)$$

де $\vec{j}_l$, $\vec{X}_l$ — термодинамічні потоки та сили

$$\vec{j}_l = \vec{J}_{ml},\ \vec{X}_l = -\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu'_l \quad \left(l = \overline{1, n-1}\right);$$

ISSN 1816-1545 Фізико-математичне моделювання та інформаційні технології
2007, вип. 5, 30-41

$$\vec{j}_n = \rho \frac{d\vec{\pi}_m}{dt}, \ \vec{X}_n = -\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu_\pi'^i, \qquad \vec{j}_{n+1} = \vec{J}_q, \ \vec{X}_{n+1} = -\frac{1}{T^2}\vec{\nabla}T. \tag{33}$$

Приймаємо, що термодинамічні потоки $\vec{j}_l$ є функціями термодинамічних сил $\vec{X}_l$ $\left(l = \overline{1, n+1}\right)$. Структура цих функціональних залежностей повинна задовольняти другому закону термодинаміки $\left(\sigma_s \geq 0\right)$ та умовам взаємності Онзагера [5]. Зі співвідношень (32), (33) у лінійному наближенні отримаємо такі кінетичні рівняння

$$\vec{j}_k = \sum_{l=1}^{n-1} L_{kl}\vec{X}_l + L_{kn}\vec{X}_n + L_{k,n+1}\vec{X}_{n+1}, \ \ k = \overline{1, n-1},$$

$$\vec{j}_n = \sum_{l=1}^{n-1} L_{nl}\vec{X}_l + L_{nn}\vec{X}_n + L_{n,n+1}\vec{X}_{n+1},$$

$$\vec{j}_{n+1} = \sum_{l=1}^{n-1} L_{n+1,l}\vec{X}_l + L_{n+1,n}\vec{X}_{n+1} + L_{n+1,n+1}\vec{X}_{n+1}, \tag{34}$$

де $L_{k,l}$ $k = \overline{1, n+1}, \, l = \overline{1, n+1}$ — кінетичні коефіцієнти. Згідно принципу взаємності Онзагера $L_{kl} = L_{lk}$.

Якщо врахувати позначення (33), то кінетичні рівняння (34) набудуть вигляду

$$\vec{J}_{mk} = -\sum_{l=1}^{n-1} L_{kl}\frac{\vec{\nabla}\mu_l'}{T} - L_{kn}\frac{\vec{\nabla}\mu_\pi'^i}{T} - L_{k,n+1}\frac{\vec{\nabla}T}{T^2}, \ \ k = \overline{1, n-1},$$

$$\rho\frac{d\vec{\pi}_m}{dt} = -\sum_{l=1}^{n-1} L_{nl}\frac{\vec{\nabla}\mu_l'}{T} - L_{nn}\frac{\vec{\nabla}\mu_\pi'^i}{T} - L_{n,n+1}\frac{\vec{\nabla}T}{T^2},$$

$$\vec{J}_q = -\sum_{l=1}^{n-1} L_{n+1,l}\frac{\vec{\nabla}\mu_l'}{T} - L_{n+1,n}\frac{\vec{\nabla}\mu_\pi'^i}{T} - L_{n+1,n+1}\frac{\vec{\nabla}T}{T^2}. \tag{35}$$

Звідси, приймаючи до уваги останнє співвідношення системи (31), одержимо

$$\vec{J}_{mk} = -\sum_{l=1}^{n-1}\lambda_{kl}\vec{\nabla}\mu_l' - \lambda_{k\mu}\vec{\nabla}\mu_\pi' - \lambda_{kT}\vec{\nabla}T + \frac{\lambda_{k\mu}}{a_\mu^\pi}\vec{\pi}_m, \ \ k = \overline{1, n-1},$$

$$\rho\frac{d\vec{\pi}_m}{dt} + \frac{\lambda_{\pi\mu}}{a_\mu^\pi}\vec{\pi}_m = -\sum_{l=1}^{n-1}\lambda_{\pi l}\vec{\nabla}\mu_l' + \lambda_{\pi\mu}\vec{\nabla}\mu_\pi' - \lambda_{\pi T}\vec{\nabla}T,$$

$$\vec{J}_q = -\sum_{l=1}^{n-1}\lambda_{ql}\vec{\nabla}\mu_l' - \lambda_{q\mu}\vec{\nabla}\mu_\pi' - \lambda_T\vec{\nabla}T + \frac{\lambda_{q\mu}}{a_\mu^\pi}\vec{\pi}_m. \tag{36}$$

Тут

$$\lambda_{kl}=\frac{1}{T}L_{kl}\,,\quad \lambda_{k\mu}=\frac{L_{kn}}{T}\,,\quad \lambda_{kT}=\frac{L_{k,n+1}}{T^2}\,,$$
$$\lambda_{\pi l}=\frac{L_{nl}}{T}\,,\quad \lambda_{\pi\mu}=-\frac{L_{nn}}{T}\,,\quad \lambda_{\pi T}=\frac{L_{n,n+1}}{T^2}\,,$$
$$\lambda_{ql}=\frac{L_{n+1,l}}{T}\,,\quad \lambda_{q\mu}=\frac{L_{n+1,n}}{T}\,,\quad \lambda_{T}=\frac{L_{n+1,n+1}}{T^2}\,,\qquad k=\overline{1,n-1},\ l=\overline{1,n-1}\,.$$

Якщо n-не рівняння системи (36), яке пов'язує вектор локального зміщення маси та його похідну з градієнтами приведених потенціалів $\mu'_l,\,\mu'_\pi$ і температури, проінтегрувати і для вектора $\vec{\pi}_m$ прийняті нульові початкові умови, то отримаємо

$$\vec{\pi}_m=\frac{\lambda_{\pi\mu}}{\rho_0}\int_0^t \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_\pi}\right)\left[\vec{\nabla}\mu'_\pi-\sum_{l=1}^{n-1}\frac{\lambda_{\pi l}}{\lambda_{\pi\mu}}\vec{\nabla}\mu'_l-\frac{\lambda_{\pi T}}{\lambda_{\pi\mu}}\vec{\nabla}T\right]dt'\,. \qquad (37)$$

де $\tau_\pi=\rho a_\mu^\pi\big/\lambda_{\pi\mu}$ — час релаксації, $\rho=\rho_0$ в силу лінійності наближення.

Бачимо, що в актуальний момент часу вектор локального зміщення маси $\vec{\pi}_m$ визначається історією градієнтів величини μ'_π, приведених хімічних потенціалів μ'_k ($k=\overline{1,n-1}$) та температури T. Співвідношення (37) відображає необоротність процесу локального зміщення маси.

Якщо подання (37) врахувати у формулах для визначення потоків маси та тепла, то

$$\vec{J}_{mk}=-\sum_{l=1}^{n-1}\lambda_{kl}\vec{\nabla}\mu'_l-\lambda_{k\mu}\vec{\nabla}\mu'_\pi-\lambda_{kT}\vec{\nabla}T+$$
$$+\frac{\lambda_{k\mu}}{\tau_\pi}\int_0^t \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_\pi}\right)\left[\vec{\nabla}\mu'_\pi-\sum_{l=1}^{n-1}\frac{\lambda_{\pi l}}{\lambda_{\pi\mu}}\vec{\nabla}\mu'_l-\frac{\lambda_{\pi T}}{\lambda_{\pi\mu}}\vec{\nabla}T\right]dt'\,,$$
$$\vec{J}_q=-\sum_{l=1}^{n-1}\lambda_{ql}\vec{\nabla}\mu'_l-\lambda_{q\mu}\vec{\nabla}\mu'_\pi-\lambda_T\vec{\nabla}T+$$
$$+\frac{\lambda_{q\mu}}{\tau_\pi}\int_0^t \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau_\pi}\right)\left[\vec{\nabla}\mu'_\pi-\sum_{l=1}^{n-1}\frac{\lambda_{\pi l}}{\lambda_{\pi\mu}}\vec{\nabla}\mu'_l-\frac{\lambda_{\pi T}}{\lambda_{\pi\mu}}\vec{\nabla}T\right]dt'\,. \qquad (38)$$

Бачимо, що кінетичні рівняння (38) враховують вплив історій градієнтів температури, приведених хімічних потенціалів домішок та величини μ'_π.

Отримані рівняння балансу маси компонент твердого розчину (12), ентропії (20), визначальні співвідношення (31), (36) разом із відповідними геометричними співвідношеннями Коші складають повну систему рівнянь, яка може бути використана для опису механотермодифузійних процесів у деформівному n-компонентному твердому розчині з урахуванням необоротності процесу локального зміщення маси. Слід відзначити, що отримана система рівнянь дозволяє за об'ємного підходу описати, зокрема, процес становлення неоднорідного напружено-деформованого стану приповерхневих областей тіла.

Запишемо лінеаризовану систему рівнянь моделі для випадку двокомпонентного твердого розчину ($n = 2$) у ключовій формі. Якщо за ключові функції прийняти вектор переміщення $\vec{u}$, температуру T, концентрацію домішок C_1 та приведену величину $\tilde{\mu}'_\pi = \mu'_\pi - \mu'_{\pi 0}$, то ця система рівнянь має вигляд

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = \left(a_1^\sigma + a_2^\sigma - \frac{a_{e\rho}^2}{\rho_0 a_\rho^\mu} \right) \vec{\nabla}\left(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}\right) + a_2^\sigma \Delta \vec{u} +$$

$$+ \left(a_{eT} - \frac{a_{e\rho} a_{\rho T}}{a_\rho^\mu} \right) \vec{\nabla} T + \left(a_{ec}^1 - \frac{a_{e\rho} a_{\rho c}^1}{a_\rho^\mu} \right) \vec{\nabla} C_1 + \frac{a_{e\rho}}{a_\rho^\mu} \vec{\nabla} \tilde{\mu}'_\pi + \rho_0 \vec{F},$$

$$-\rho_0 T_0 \left(a_T^s - \frac{a_{\rho T}^2}{a_\rho^\mu} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \left(\lambda_T + \lambda_{q1} \tilde{a}_{Tc} \right) \Delta T + \lambda_{q1} \tilde{a}_{\mu c} \Delta C_1 + \lambda_{q1} \frac{\tilde{a}_{ec}}{\rho_0} \Delta\left(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}\right) +$$

$$+ \lambda_{q\mu} \Delta \tilde{\mu}'_\pi + T_0 \left(a_{eT} - \frac{a_{\rho T} a_{e\rho}}{a_\rho^\mu} \right) \frac{\partial\left(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}\right)}{\partial t} + \rho_0 T_0 \left(a_{Tc}^1 - a_{\rho c}^1 \frac{a_{\rho T}}{a_\rho^\mu} \right) \frac{\partial C_1}{\partial t} +$$

$$+ \rho_0 T_0 \frac{a_{\rho T}}{a_\rho^\mu} \frac{\partial \tilde{\mu}'_\pi}{\partial t} + \frac{\lambda_{q\mu}}{a_\mu^\pi a_\rho^\mu} \left[\tilde{\mu}'_\pi - a_{\rho c}^1 C_1 - a_{\rho T}\left(T - T_0\right) - \frac{a_{e\rho}}{\rho_0} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \right] + \rho_0 \Re,$$

$$\rho_0 \frac{dC_1}{dt} = \lambda_{11} \tilde{a}_{\mu c} \Delta C_1 + \lambda_{11} \frac{\tilde{a}_{ec}}{\rho_0} \Delta\left(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}\right) + \left(\lambda_{1\mu} + \lambda_{11} \frac{a_{\rho c}^1}{a_\rho^\mu} \right) \Delta \tilde{\mu}'_\pi +$$

$$+ \left(\lambda_{1T} + \lambda_{11} \tilde{a}_{Tc} \right) \Delta T + \frac{\lambda_{1\mu}}{a_\rho^\mu a_\mu^\pi} \left[\tilde{\mu}'_\pi - a_{\rho T}\left(T - T_0\right) - a_{\rho c}^1 C_1 - \frac{a_{e\rho}}{\rho_0} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \right],$$

$$-\frac{a_\rho^\mu}{\tau_\pi} \int_0^t \exp\left(-\frac{t - t'}{\tau_\pi} \right) \left[\left(\lambda_{\pi\mu} - \lambda_{\pi 1} \frac{a_{\rho c}^1}{a_\rho^\mu} \right) \Delta \tilde{\mu}'_\pi - \left(\lambda_{\pi T} + \lambda_{\pi 1} \tilde{a}_{Tc} \right) \Delta T - \lambda_{\pi 1} \tilde{a}_{\mu c} \Delta C_1 - \right.$$

$$\left. -\lambda_{\pi 1} \frac{\tilde{a}_{ec}}{\rho_0} \Delta\left(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}\right) \right] dt' = \tilde{\mu}'_\pi - a_{\rho T}\left(T - T_0\right) - a_{\rho c}^1 C_1 - \rho_0^{-1} a_{e\rho} \vec{\nabla} \cdot \vec{u}. \qquad (39)$$

Тут $\tilde{a}_{ec} = a_{ec}^1 - a_{\rho c}^1 a_{e\rho} / a_\rho^\mu$, $\tilde{a}_{\mu c} = a_{\mu c}^{11} - \left(a_{\rho c}^1\right)^2 / a_\rho^\mu$, $\tilde{a}_{Tc} = a_{Tc}^1 - a_{\rho c}^1 a_{\rho T} / a_\rho^\mu$.

Для забезпечення однозначності розв'язку при постановці крайових задач систему рівнянь (39) слід доповнити відповідними початковими, граничними, контактними умовами, а у разі необхідності також умовами обмеженості розв'язку.

Висновки. З використанням підходів та методів термодинаміки нерівноважних процесів та механіки суцільних середовищ побудовано фізико-математичну модель для опису механотермодифузійних процесів у деформівному n-компонентному твердому розчині за врахування необоротності процесу локального зміщення маси. Показано, що наслідком врахування локального зміщення маси скелета є розширення простору параметрів стану густиною наведеної маси та просторовим градієнтом приведеної величини енергетичної міри впливу локального зміщення маси на внутрішню енергію. Показано також, що врахування необоротності процесу зміщення маси приводить до нелокальних реологічних визначальних співвідношень. Лінеаризовану повну систему рівнянь моделі записано у ключовій формі. Побудована модель дозволяє описати, зокрема, процес становлення неоднорідного напружено-деформованого стану приповерхневих областей тіла.

Література

[1] *Бурак Я. Й.* Визначальні співвідношення локально-градієнтної термомеханіки // Доп. АН УССР. Сер. А. — 1987. — № 12. — С. 19-23.

[2] *Нагірний Т., Грицина О., Червінка К.* Локально-градієнтний підхід у термомеханіці // Фізико-математичне моделювання та інформаційні технології. — 2006. — Вип. 3. — С. 72-83.

[3] *Бурак Я. Й., Кондрат В. Ф., Грицина О. Р.* Математичне моделювання механотермодифузійних процесів у твердих розчинах при врахуванні локального зміщення маси // Доп. НАН України. — 2007. — № 3. — С. 59-64.

[4] *Грицина О., Кондрат В.* Моделювання електромагнетотермомеханічних процесів у в'язкій електропровідній поляризовній рідині з урахуванням необоротності локальних зміщень маси та електричного заряду // Фізико-математичне моделювання та інформаційні технології. — 2007. — Вип. 5. — С. 42-54.

[5] *Гроот де С., Мазур П. Ш.* Неравновесная термодинамика. — М.: Мир, 1964. — 456 с.

[6] *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. — М.: Наука, 1974. — 831 с.

[7] *Бредов М. М., Румянцев В. В., Топтыгин И. Н.* Классическая электродинамика. — М.: Наука, 1985. — 400 с.

Mechano-thermo-diffusion Processes in Multicomponent Solid Solutions Taking into Account the Irreversibility of Local Displacement of Mass

Olha Hrytsyna

*Based on approaches and methods of both non-equilibrium thermodynamics and solid mechanics a complete set of equations for description of coupled mechano-thermo-diffusion processes in the deformable chemically-inert **n**-component solid solution was obtained where the irreversibility of a process of local mass displacement was accounted for. It is shown that the rheologycal constitutive equations are the consequences of an accounting for the irreversibility of the process of local mass displacement. This model allows one to describe, in particular, the dynamics of development of a near-surface inhomogeneity of solid solution under stress-strain condition and to study a near-surface distribution of components in solid solution using volumetric approach. Such a model could be effective in studying both thin films and fibres where the volumetric and interfacial contributions to internal energy are of the same order of magnitude.*

ISSN 1816-1545 Фізико-математичне моделювання та інформаційні технології
2007, вип. 5, 30-41

Механотермодиффузионные процессы в многокомпонентных твердых растворах с учетом необратимости локального смещения массы

Ольга Грицина

С использованием подходов и методов неравновесной термодинамики и механики сплошных сред получена полная система уравнений для описания взаимосвязанных механотермодиффузионных процессов в деформируемом химически-инертном n-компонентном твердом растворе с учетом необратимости процесса локального смещения массы. Показано, что следствием учета необратимости процесса локального смещения массы являются реологические определяющие соотношения. Построенная модель позволяет исследовать, в частности, динамику становления приповерхностной неоднородности напряженно-деформированного состояния твердых растворов и изучать в объемном подходе закономерности распределения компонент твердого раствора в приповерхностных областях. Вследствие этого она является эффективной при исследовании тонких пленок, волокон, которые характеризуются соизмеримостью вкладов поверхностного и объемного факторов во внутреннюю энергию.

Отримано 4.01.07