Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Факультет прикладной математики и механики
Кафедра «Динамика и прочность машин»
Направление подготовки: 15.04.03 Прикладная механика
Направленность (профиль) образовательной программы: Динамика и прочность машин, конструкций и механизмов

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(магистерская диссертация)

На тему Модель аномально быстрой гомогенизации химического состава металлического сплава при интенсивных пластических деформациях

Студент Дудин Дмитрий Сергеевич

Состав ВКР:

Пояснительная записка на 64 стр.

Допускается к защите
Заведующий кафедрой
д-р техн. наук, профессор
__________________ В.П. Матвеенко
«_____»____________ 2020 г.

Руководитель ВКР
______________________ (Келлер И.Э.)

Консультант:
______________________ (__________________)

Регистрационный номер ______

Пермь 2020

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Кафедра «Динамика и прочность машин»

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

_____________ В.П. Матвеенко

«___»___________2020 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

Фамилия, И.О. Дудин Д.С.

Факультет **прикладной математики и механики** Группа **ДПМ-18-1м**

Начало выполнения работы **17.05.2020**

Контрольные сроки просмотра работы кафедрой

Сроки представления на рецензию **18.06.2020**

Защита работы на заседании ГЭК

1. Наименование темы **Модель аномально быстрой гомогенизации химического состава металлического сплава при интенсивных пластических деформациях**

2. Исходные данные к работе **Конструируется модель изотропной сплошной среды, в**

которой протекают диффузионные процессы, химические реакции и изменения

микроструктуры с сопутствующими деформациями. Определяются коэффициенты

взаимной диффузии, характеризующие быструю гомогенизацию химического состава

3. Содержание пояснительной записки

а) основная часть (исследовательская) **Разработка и исследование модели сплошной**

многокомпонентной среды, допускающей аномально быструю гомогенизацию

химического состава

б) раздел **Обзор литературы**

в) раздел **Расширенная модель Брассар, учитывающая микроструктурную**

неоднородность среды, упругие и химические свойства

г) раздел **Формулировки задач и метод их анализа**

д) раздел **Спектры времён релаксации и их анализ**

4. Дополнительные указания

5. Основная литература **1. Brassart L., Liu Q., Suo Z. Mixing by shear, dilation, swap**

and diffusion. J. Mech. Phys. Solids, Vol. 112, pp.253-272 (2018), 2. Stephenson G.B.

Deformation during interdiffusion. Acta Metallurgica, Vol. 36, pp. 2663-2683 (1988),

3. Mehrer H. Diffusion in Solids. Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 155, 637 p.,

Springer, Heidelberg (2007), 4. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория

поля и вариационные принципы. – М: Мир, 1974, 304

Руководитель выпускной квалификационной работы магистра

____________________________ (доцент кафедры ДПМ, Келлер И.Э.)
(должность, Ф.И.О.)

Консультант________________________(____________________)
(должность, Ф.И.О.)

Задание получил ________________________ (Дудин Д.С.)
(дата и подпись студента)

КАЛЕНДАРНЫЙ ГРАФИК ВЫПОЛНЕНИЯ
ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

№п.п.		Объем этапа	Сроки выполнения		Примечание
			начало	конец	
1	Разработка основных разделов диссертации	28	17.05	27.05	
2	Оформление диссертации	24	28.05	06.06	
3	Разработка и оформление иллюстративной материала к защите диссертации	21	07.06	14.06	
4	Представление диссертации на проверку и отзыв научного руководителя	8	15.06	17.06	
5	Представление работы заведующему кафедрой	16	18.06	24.06	
6	Защита на заседании ГЭК	3	25.06	25.06	

Научный руководитель работы (Келлер И.Э.)

«_____» __________________2020 г.

РЕФЕРАТ

Работа содержит 64 страницу, 8 рисунков, 4 приложения, 43 источника.

Ключевые слова: быстрая диффузия, взаимная диффузия, связанные процессы, реология, микроструктура, многокомпонентный континуум, химические процессы, континуальная термодинамика, метод возмущений, изотермические процессы, металлические сплавы.

Анализируется модель квазистатических связанных процессов диффузии и вязкоупругого деформирования в многокомпонентной изотропной микроструктурно неоднородной среде с сопутствующими химическими реакциями. Деформации полагаются малыми и принимаются геометрически линейные зависимости. Определяющие соотношения модели строятся, исходя из второго закона термодинамики, в квазилинейном виде. Ставится одномерная модельная задача, допускающая однородное стационарное решение. Выдвинутая формулировка является наиболее простой, допускающей протекание диффузии вместе с сопутствующими процессами. Для анализа нелинейной связанной системы уравнений модельной задачи применяется метод возмущений, т.е. вводятся малые отклонения неизвестных полевых величин относительно однородного стационарного состояния, что приводит к проблеме собственных значений и векторов, решения которой анализируются. Такой подход качественного исследования физики связанных медленно протекающих необратимых процессов показал свою эффективность для квазистатических постановок, допускающих линеаризацию в окрестности равновесного решения. Получены аналитические выражения для коэффициентов взаимной диффузии и времён релаксации, которые позволяют судить о степени взаимовлияния физических процессов при различных характерах возмущения. Обнаружена быстрая и медленная диффузия, возникающая при больших градиентах микроструктурных неоднородностей и напряжений.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Конструирование прецизионных технических сооружений и агрегатов невозможно без математической оценки характерных физических величин, определяющих состояние конструкции при заданных эксплуатационных условиях. Грамотно построенная математическая модель позволяет решать ряд технических задач без проведения множества дорогостоящих экспериментальных исследований. Современные технологии изготовления деталей используют различные физические принципы и требуют междисциплинарной теоретической оценки. Например, это необходимо для оптимизации процесса лазерной наплавки металла на поверхность детали, сопровождающейся диффузионно-химической стадией, и последующей проковке для наведения благоприятного поля поверхностных остаточных напряжений. При интенсивных пластических деформациях в сплошных и порошковых металлических материалов наблюдается аномально быстрый процесс распада твёрдого раствора, который может моделироваться только с помощью связанных постановок. Задача расчёта ресурса высоконагруженного металлического изделия в агрессивной окружающей среде при больших температурах требует междисциплинарной оценки.

В рассматриваемых примерах границы между областями наук размываются, но основные физические принципы остаются едиными и справедливыми для каждой из них. Для связи отраслей знаний удобно использовать фундаментальный базис термодинамики неравновесных процессов. Второе начало термодинамики, постулирующее существование энтропии и характер её поведения в ходе протекания неравновесного процесса в изолированной системе, позволяет записать неравенство, выполняющееся в любой момент времени и точке тела. Частные решения неравенства являются определяющими соотношениями модели и выявляют характер связи между величинами различной физической природы.

Такой метод построения модели сплошной среды ведёт к сложной системе связанных нелинейных дифференциальных уравнений, которая в общем случае решается только численными методами. Однако, для понимания наиболее простых связанных физических явлений достаточно поставить модельную задачу, которая решается аналитическими методами. Аналитическое решение обладает известным преимуществом перед численным – оно позволяет полностью проанализировать процессы, протекающие в условиях модельной задачи. В настоящей работе представлены:

1. Модель, описывающая связанные диффузионные и реологические квазистатические процессы с сопутствующей эволюцией микроструктуры и химическими реакциями, протекающие в изотропном материале в условиях изотермии.
2. Метод построения физических соотношений, базирующийся на фундаментальных принципах неравновесной термодинамики необратимых процессов.
3. Способ качественного исследования физики и математики связанных диффузионных, химических и реологических процессов с учётом эволюции микроструктуры для

постановок, допускающих однородное стационарное решение и линеаризацию – метод возмущений.

4. Вязкие времена релаксации и коэффициенты взаимной диффузии, учитывающие влияние рассматриваемых физических процессов на диффузию компонент.

5. Аномально большие и малые коэффициенты взаимной диффузии, описывающие соответственно процессы быстрой и медленной релаксации компонент посредством диффузионных потоков при больших градиентах микроструктурных неоднородностей и напряжений.

1 Обзор литературы

Вопросы протекания взаимной диффузии при наличии сопутствующих реологических и химических процессов в структурно неоднородной среде возникают при решении многих прикладных задач. Интенсивные пластические деформации в сплошных и порошковых металлических материалах приводят к изменениям их микроструктуры за счет разложения вторых фаз [33]. Введение атомов азота путем ионно-плазменной имплантация в поверхностные слои металлического сплава даёт значительное повышение прочностных свойств [11]. Проблема коррозионного растрескивания материла, находящегося под действием упругопластических деформаций, стоит наиболее остро [9]. Задача предсказания ресурса высокотехнологичных лопаток турбин авиадвигателей, покрытых микрослоем ингибиторного термоизолирующего покрытия, в условиях повышенных температур и экстремальных нагрузок [26].

Объединение нескольких физических процессов в одной модели осуществляется при помощи принципов неравновесной термодинамики. В основе классической неравновесной термодинамики лежит ряд предположений. Первое и основное из них – это гипотеза локального равновесия, позволяющая распространить теорию обратимых процессов на необратимые при условии написания соотношений в локальной форме. Конституативные соотношения записываются в квазилинейной форме и в случае изотропной среды принимается справедливость принципа Кюри, т.е. потоки и силы различного тензорного ранга не могут быть связаны друг с другом. Кроме того, в силу соображений симметрии феноменологические коэффициенты удовлетворяют соотношениями обратимости Онсагера-Казимира [4]. В качестве альтернативного подхода построения феноменологических соотношений можно назвать метод множителей Лагранжа, позволяющий строить нелинейные связи между термодинамическими потоками и силами при условии выполнения второго закона термодинамики [39].

Для того чтобы обойти жёсткое ограничение локального равновесия, постулирующееся в классической неравновесной термодинамике предлагается новый базис, формирующий основу рациональной термодинамики [5]. Один из её основных принципов – принцип предыстории и наследственности. Он предполагает влияние на поля физических величин не только факторов, происходящий в текущий момент времени, но и во все предыдущие.

Ещё один подход, расширяющий границы классического формализма, рассматривается расширенной необратимой термодинамикой [25], в которой пространство независимых базисных величин расширяется – диссипативные потоки ставятся на одно место наряду с классическими переменными и удовлетворяют отдельным эволюционным уравнениям. Такой подход необходим для описания тонких высокочастотных явлений и требует введения быстрых переменных.

Ключевую роль в описании данного рода явлений играет выбор понятия диффузионного потока [38]. Одно из основных направлений описания диффузионных потоков связано с понятием центра масс [20], при введении которого можно записать уравнения Навье-Стокса для многокомпонентной среды. В данном подходе диффузионные потоки оказываются зависимыми, что накладывает дополнительные ограничения на его использование при рассмотрении реальных явлений. Другим подходом к описанию диффузии является введение объёмных диффузионных потоков [17], которые пропорциональны векторной разности объёмной скорости и скорости центра масс. Понятие объёмной скорости возникает при написании первого закона термодинамики в мощностях. Также для кристаллического твердого тела в одномерной задаче диффузионный поток можно рассматривать относительно кристаллической плоскости [27].

Другой вид описания введен после обнаружения эффекта Киркендалла, при котором молибденовые инертные стержни, помещенные на границу раздела латуни и меди, под действием не скомпенсированных диффузионных потоков приходили в движение [32, 37]. В данном случае диффузионные потоки рассматриваются относительно инертных маркеров, которые химически не реагируют с материалами основы и не влияют на процессы взаимной диффузии исследуемых компонент [19]. Впервые эффект Киркендалла был математически описан Даркеном [1, 19, 42]. Рассматривая диффузию компонент относительно плоскости Киркендалла он получил коэффициент взаимной диффузии, определяющийся суммой внутренних коэффициентов диффузии компонент взаимодействующих материалов.

Существенным минусом описания диффузии относительно центра масс является невозможность введения понятия самодиффузии, протекание которой в некоторых средах ведет к существенным изменениям свойств и поэтому не может игнорироваться [24]. В связи с этим, используется подход описания диффузионных потоков относительно материала [14 – 16, 21, 22, 35, 36]. При таком рассмотрении вязкое течение и диффузия – два неравновесных процесса, которые конкурируют между собой [13].

В бинарных растворах замещения, когда неравновесный поток вакансий, скорость диффузии которого значительно выше, чем скорость диффузии двух других компонент, потоки частиц двух растворов выравниваются, и скорость диффузии определяется одним коэффициентом взаимной диффузии [10, 29]. Аналогичный эффект заметил Стефенсон при феноменологическом описании взаимной диффузии с учетом связанного вязкого течения без введения вакансий [34].

Диффундирующие компоненты многокомпонентной среды необязательно должны быть химически инертны друг к другу. Химическая реакция в уравнениях многокомпонентного континуума возникает в виде производства вещества в соответствующих законах сохранения. В простейшем случае движимой силой такой реакции является скалярная термодинамическая сила – химическое сродство [30].

При рассмотрении равновесия двухфазной твердой среды скалярная природа химического сродства не имеет место и приводит к противоречиям, что ведет к появлению понятия тензора химического сродства и тензора химического потенциала [3]. К современным работам, базирующимся на понятии тензора химического сродства, относятся работы Фрейдина [12, 31], рассматривающего фронт реакции при диффузии газообразной компоненты в деформируемом твердом теле. При этом он определяет условие блокировки фронта реакции возможного за счет действия на него механических напряжений.

Как известно, микроструктура материала сильно влияет на скорость протекания диффузии. Князева в своих работах [6 – 8, 23] строит связанную термомеханохемодиффузионную модель структурно неоднородной среды, в которой микроструктурные параметры удовлетворяют классическим уравнениям баланса, так далее являются дополнительными степенями свободы.

Эволюционное уравнение для дополнительной степени свободы не может быть строго получено из макро теории. Для этого используют микроструктурный подход, на уровне которого вводят дополнительные физические переменные, описывающие реальную структуру материала, а далее проводят процедуру осреднения. Такой метод использован при получении эволюционного уравнения пористости в работах Вильманского [40, 41].

Классическое понимание микроструктурной переменной состояния предполагает отсутствия влияния на неё граничных условий, что математически добивается отсутствием градиентных членов микроструктурной переменной в разрешающих соотношениях модели, а также отсутствие второй материальной производной по внутренней переменной состояния в эволюционном уравнении, управляющем этой переменной. Тем не менее для описания некоторых эффектов [18] такой концепции не достаточно, что приводит к введению градиентов микроструктурных переменных [28] и их вторых производных в систему уравнений.

Выше указанный широкий спектр разработанных и математически обоснованных общих методов исследования процессов, находящихся на стыке различных отраслей наук, требует локализации к каждой проблеме в отдельности. В идеале необходимо подобрать такой аксиаматический базис и набор неизвестных величин, удовлетворяющих физическим законам в рамках заданных условий, который обеспечивает описание всех аспектов реального явления при минимальной сложности модели.

2 Расширенная модель Брассар, учитывающая микроструктурную неоднородность среды, упругие и химические свойства

Определяется трёх компонентная сплошная среда, которая характеризуется концентрациями C_A, C_B реагирующих частиц вида A и B и концентрацией частиц C_{AB} продукта химической реакции. Концентрации определяются на единицу объёма отчётной конфигурации. Уравнение химической реакции

$$|\nu_A|A + |\nu_B|B \rightleftarrows \nu_{AB}AB,$$

где ν_A, $\nu_B < 0$ - стехиометрические коэффициенты реагентов; $\nu_{AB} > 0$ - стехиометрический коэффициент продукта; *A, B, AB* – химические формулы реагирующих компонент.

Свойства структурно неоднородной сплошной среды зависят от скалярной микроструктурной переменной *H*, определенной на единицу объёма отчётной конфигурации.

2.1 Тензор деформаций и объёмное расширение

Предполагается геометрическая линейность деформационных процессов в среде, что ведёт к выражению для тензора малых деформаций $\boldsymbol{\varepsilon}$ через упругую $\boldsymbol{\varepsilon}^e$ и вязкую $\boldsymbol{\varepsilon}^y$ составляющую

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}^e + \boldsymbol{\varepsilon}^y.$$

Каждый из них разлагается на шаровую и девиаторную составляющую

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{3}\varepsilon_m \boldsymbol{I} + \boldsymbol{e}, \quad \boldsymbol{\varepsilon}^e = \frac{1}{3}\varepsilon_m^e \boldsymbol{I} + \boldsymbol{e}^e, \quad \boldsymbol{\varepsilon}^y = \frac{1}{3}\varepsilon_m^v \boldsymbol{I} + \boldsymbol{e}^y.$$

Введем объемное расширение

$$\Omega\left(C_A, C_B, C_{AB}, \varepsilon_m^e\right) = 1 + \varepsilon_m,$$

которое зависит от концентрации частиц трех видов и объемной упругой деформации материального элемента.

Предполагается, что данная величина есть однородная функция первого порядка от концентраций

$$\Omega = V_A(\xi_A, \xi_B) C_A + V_B(\xi_A, \xi_B) C_B + V_{AB}(\xi_A, \xi_B) C_{AB} + \varepsilon_m^e, \qquad (2)$$

где $V_k,\ k \in \Psi = \{A, B, AB\}$ – парциальные объемы; $\xi_A = C_A / (C_A + C_B + C_{AB})$, $\xi_B = C_B / (C_A + C_B + C_{AB})$ – переменные состава. Выражения (1) и (2) определяют геометрически линейную сжимаемую среду изменяющегося состава. Дифференцируя (1) и (2) по времени, получаются равноправные выражения

$$\dot{\Omega} = \frac{\partial \Omega}{\partial C_A} \dot{C}_A + \frac{\partial \Omega}{\partial C_B} \dot{C}_B + \frac{\partial \Omega}{\partial C_{AB}} \dot{C}_{AB} + \dot{\varepsilon}_m^e,$$

$$\dot{\Omega} = \dot{V}_A C_A + \dot{V}_B C_B + \dot{V}_{AB} C_{AB} + V_A \dot{C}_A + V_B \dot{C}_B + V_{AB} \dot{C}_{AB} + \dot{\varepsilon}_m^e.$$

Условие равноправности соотношений (3) ведёт к

$$V_A = \frac{\partial \Omega}{\partial C_A}, \quad V_B = \frac{\partial \Omega}{\partial C_B}, \quad V_{AB} = \frac{\partial \Omega}{\partial C_{AB}},$$

$$\dot{V}_A C_A + \dot{V}_B C_B + \dot{V}_{AB} C_{AB} = 0.$$

являющиеся расширением выражений, раннее полученных в [13].

2.2 Свободная энергия Гельмгольца

Тепловые эффекты, возникающие в системе за счёт протекания химической реакции, полагаются пренебрежимо малыми. Поэтому поле температур в начальный момент времени однородно и не изменяется со временем. В этом случае свободная энергия Гельмгольца

$$\psi = \psi\left(C_A, C_B, C_{AB}, H, \boldsymbol{\varepsilon}^e\right),$$

где ψ – свободная энергия, приходящаяся на единицу материального объема. С другой стороны, свободная энергия представляется суперпозицией энергии смешения ψ_{mix}, энергии микроструктуры ψ_H и упругой составляющей ψ_e

$$\psi = \psi_{mix} + \psi_H + \psi_e = \sum_{k\in\Psi} F_k^{mix}(\xi_A, \xi_B) C_k + \psi_H(C_i, H) + \psi_e\left(C_i, H, \boldsymbol{\varepsilon}^e\right), \quad (6)$$

где $F_k^{mix},\ k\in\Psi$ – характеризуют энергию смешения.

Дифференцируя (5) и (6) по времени получаются равноправные выражения

$$\dot{\psi} = \sum_{k\in\Psi}\left(\dot{F}_k^{mix} C_k + F_k^{mix}\dot{C}_k + \frac{\partial\psi_H}{\partial C_k}\dot{C}_k + \frac{\partial\psi_e}{\partial C_k}\dot{C}_k\right) + \left(\frac{\partial\psi_H}{\partial H} + \frac{\partial\psi_e}{\partial H}\right)\dot{H} + \frac{\partial\psi_e}{\partial\boldsymbol{\varepsilon}^e} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^e,$$

$$\dot{\psi} = \sum_{k\in\Psi}\frac{\partial\psi}{\partial C_k}\dot{C}_k + \frac{\partial\psi}{\partial H}\dot{H} + \frac{\partial\psi}{\partial\boldsymbol{\varepsilon}^e} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^e,$$

Условие равноправности выражений (7) ведёт к

$$F_k = \frac{\partial\psi}{\partial C_k} = F_k^{mix} + \frac{\partial\psi_H}{\partial C_k} + \frac{\partial\psi_e}{\partial C_k},\ k\in\Psi = \{A, B, AB\}, \quad (8)$$

$$F_H = \frac{\partial\psi}{\partial H} = \frac{\partial\psi_H}{\partial H} + \frac{\partial\psi_e}{\partial H}, \quad \boldsymbol{F}_e = \frac{\partial\psi_e}{\partial\boldsymbol{\varepsilon}^e} = \frac{\partial\psi}{\partial\boldsymbol{\varepsilon}^e},$$

где F_k, $k\in\Psi$ – парциальные энергии смешения, F_H – парциальная энергия микроструктуры, $\boldsymbol{F}_e$ – парциальная упругая энергия. Соотношения (8) являются расширением выражений, полученных в [13].

2.3 Термодинамическое неравенство

Второй закон термодинамики формируется в предположении о том, что свободная энергия Гельмгольца изолированной системы никогда не увеличивается

$$\int_V \dot{\psi}\, dV + \int_S \left(\mu_A \boldsymbol{J}_A + \mu_B \boldsymbol{J}_B + \mu_{AB} \boldsymbol{J}_{AB} \right) \cdot \boldsymbol{N} dS - \int_V \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} \Omega dV \le 0 , \qquad (9)$$

где $\mu_k,\ k \in \Psi$ – химические потенциалы видов, $\boldsymbol{J}_k,\ k \in \Psi$ – диффузионные потоки видов в отчётной конфигурации, $\boldsymbol{\sigma}$ – тензор напряжений Коши, S и V – поверхность и объем тела в отчётной конфигурации. Законы сохранения массы видов с учётом химической реакции

$$\frac{dC_k}{dt} = -\nabla \cdot \boldsymbol{J}_k + P_k,\ k \in \Psi ,$$

где $P_k,\ k \in \Psi$ – производство компоненты k в отчётной конфигурации.

Применяя теорему о дивергенции к (9) с учётом (10), получаем

$$\int_V \left(\Omega \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \dot{\psi} + \sum_{k \in \Psi} \left(\mu_k \dot{C}_k - \boldsymbol{J}_k \cdot \nabla \mu_k - P_k \mu_k \right) \right) dV \ge 0 ,$$

что справедливо для произвольного выделенного объёма среды в отчётной конфигурации. Локализированное неравенство с учётом (7) и (8)

$$\Omega \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} + \sum_{k \in \Psi} \left(\left(\mu_k - F_k \right) \dot{C}_k - \boldsymbol{J}_k \cdot \nabla \mu_k - P_k \mu_k \right) - F_H \dot{H} - \boldsymbol{F}_e : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^e \ge 0 . \qquad (11)$$

Учитывая тождество $\boldsymbol{\sigma}:\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}=\sigma_m\dot{\varepsilon}_m+\boldsymbol{s}:\dot{\boldsymbol{e}}$, где тензор напряжений Коши представлен в виде разложения $\boldsymbol{\sigma}=\sigma_m\boldsymbol{I}+\boldsymbol{e}$, а также соотношения (3), (4), термодинамическое неравенство (11) приобретает вид:

$$\sum_{k\in\Psi}\left(\left(\frac{\mu_k-F_k}{V_k}+\sigma_m\right)\frac{V_k\dot{C}_k}{\Omega}-\frac{\boldsymbol{J}_k\cdot\nabla\mu_k}{\Omega}-\frac{P_k}{\Omega}\mu_k\right)-F_H\frac{\dot{H}}{\Omega}+\boldsymbol{s}:\dot{\boldsymbol{e}}^{\nu}+$$

$$+\boldsymbol{s}:\dot{\boldsymbol{e}}^{e}+\sigma_m\dot{\varepsilon}_m^{e}-\frac{\boldsymbol{F}_e:\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{e}}{\Omega}\geq 0. \qquad (12)$$

Вводятся термины актуальной конфигурации, следуя [13]. Диффузионное слагаемое $\boldsymbol{J}_k\cdot\nabla\mu_k=\Omega\boldsymbol{j}_k\cdot\hat{\nabla}\mu_k,\ k\in\Psi$, $\hat{\nabla}$ – оператор набла в текущей конфигурации; концентрации частиц, приходящиеся на единицу объёма в актуальной конфигурации, $c_k=C_k/\Omega,\ k\in\Psi$; скорости объемного внедрения $i_k=V_k\dot{C}_k/\Omega=V_k\dot{c}_k+c_kV_k\hat{\nabla}\cdot\boldsymbol{v},\ k\in\Psi$, $\boldsymbol{v}$ – скорость конвективного переноса вещества; $p_H=\dot{H}/\Omega$; вводится химическое сродство $A=\sum_{k\in\Psi}\nu_k\mu_k$ и скорость $\dot{\xi}$ протекания химической реакции $p_k=P_k/\Omega=\nu_k\dot{\xi},\ k\in\Psi$. В актуальной конфигурации окончательно записывается (12)

$$\sum_{k\in\Psi}\left(\left(\frac{\mu_k-F_k}{V_k}+\sigma_m\right)i_k-\boldsymbol{j}_k\cdot\hat{\nabla}\mu_k\right)-F_Hp_H-A\dot{\xi}+\boldsymbol{s}:\dot{\boldsymbol{e}}^{\nu}+$$

$$+\boldsymbol{s}:\dot{\boldsymbol{e}}^{e}+\sigma_m\dot{\varepsilon}_m^{e}-\frac{\boldsymbol{F}_e:\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{e}}{\Omega}\geq 0. \qquad (13)$$

Физические соотношения модели строятся исходя из локальной формы термодинамического неравенства (13) в предположении о существовании феноменологических связей.

2.4 Консервативные соотношения

Следуя подходу конструирования консервативных определяющих соотношений, рассмотренному в [2], полагается отсутствие необратимых процессов в (13), что приводит к

$$\boldsymbol{s}:\dot{\boldsymbol{e}}^e+\sigma_m\dot{\varepsilon}_m^e-\frac{\boldsymbol{F}_e:\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^e}{\Omega}=0.$$

Учитывая малость деформаций, упругую энергию представляем в виде квадратичной формы

$$\psi_e=G(C_i,H)\,\boldsymbol{e}^e:\boldsymbol{e}^e+\frac{K(C_i,H)\,\varepsilon_m^{e\,2}}{2},$$

где G – модуль сдвига, K – объемный модуль упругости. Выражение (15) подставляется, с учетом (8), в (14) при $\Omega\approx 1$

$$\left(\boldsymbol{s}-2G\boldsymbol{e}^e\right):\dot{\boldsymbol{e}}^e+\left(\sigma_m-K\varepsilon_m^e\right)\dot{\varepsilon}_m^e=0.$$

Скорость изменения девиатора упругих деформаций никак не зависит от скорости изменения шаровой части упругих деформаций, откуда из (16) следует обобщенный закон Гука

$$\boldsymbol{s}=2G\boldsymbol{e}^e,\quad \sigma_m=K\varepsilon_m^e.$$

Далее зависимость упругих модулей объемного сжатия и сдвига от переменных состава пренебрегается $K(C_i,H)=K=const$, $G(C_i,H)=G=const$.

2.5 Энергии смешения

При построении модели пренебрегаются температурные флуктуации, порождаемые химическими реакциями, поэтому при конструировании выражений для энергий смешения достаточно принять наиболее простую модель смешения – модель идеального смешения частиц различных парциальных объемов. Следуя [14], полагается, что каждая частица веществ может свободно перемещаться внутри всего объема смешения, тогда энтропия смешения

$$s_{mix} = k \ln \frac{\left(C_A V_A + C_B V_B + C_{AB} V_{AB}\right)^{C_A + C_B + C_{AB}}}{\left[C_A V_A^0\right]^{C_A} \left[C_B V_B^0\right]^{C_B} \left[C_{AB} V_{AB}^0\right]^{C_{AB}}}, \qquad (18)$$

где k – постоянная Больцмана; $V_k = V_k(\xi_A, \xi_B)$, $k \in \Psi$; $V_A^0 = V_A(1,0)$, $V_B^0 = V_B(0,1)$, $V_{AB}^0 = V_{AB}(0,0)$ – парциальные объёмы веществ в чистом состоянии. Согласно формулы Больцмана, часть свободной энергии, отвечающей за смешение частиц, имеет вид $\psi_{mix} = -T s_{mix}$ где T – термодинамическая температура. Учитывая определение характерных энергий смешения $F_k^{mix} = \partial \psi_{mix} / \partial C_k$, с помощью (18) получается

$$F_A^{mix} = kT \left(\frac{\xi_{AB}(V_{AB} - V_A) + \xi_B (V_B - V_A)}{V_m} + \ln \frac{\xi_A V_A^0}{V_m} \right),$$

$$F_B^{mix} = kT \left(\frac{\xi_{AB}(V_{AB} - V_B) + \xi_A (V_A - V_B)}{V_m} + \ln \frac{\xi_B V_B^0}{V_m} \right), \qquad (19)$$

$$F_{AB}^{mix} = kT \left(\frac{\xi_B(V_B - V_{AB}) + \xi_A (V_A - V_{AB})}{V_m} + \ln \frac{\xi_{AB} V_{AB}^0}{V_m} \right),$$

где $\xi_{AB} = 1 - \xi_A - \xi_B$, $V_m(\xi_A, \xi_B) = V_A(\xi_A, \xi_B)\xi_A + V_B(\xi_A, \xi_B)\xi_B + V_{AB}(\xi_A, \xi_B)\xi_{AB}$ – средний парциальный объём.

В окрестности равновесного состояния свободная энергия микроструктуры определяется квадратичной формой

$$\psi_H = \frac{f_H (H - H_0)^2}{2} - \sum_{k\in\Psi} f_k (C_k - C_k^0)(H - H_0), \qquad (20)$$

где знак термодинамических коэффициентов f_A, f_B, f_{AB}, $f_H > 0$ следует из условия существования равновесного состояния для H. С точностью до постоянной определяются производные

$$\frac{\partial \psi_H}{\partial H} = f_H h - f_A c_A - f_B c_B - f_{AB} c_{AB}, \quad \frac{\partial \psi_H}{\partial C_k} = - f_k h,\ k\in\Psi, \qquad (21)$$

где учтена малость деформаций, $h = H/\Omega$ – микроструктурная переменная в текущей конфигурации. Используя определение (8) с учётом (21) и условий $\partial\psi_e / \partial C_k = 0,\ k\in\Psi$, $\partial\psi_e / \partial H = 0$

$$F_k = F_k^{mix} - f_k h, \quad F_H = f_H h - f_A c_A - f_B c_B - f_{AB} c_{AB},\ k\in\Psi. \qquad (22)$$

Постоянные f_A, f_B, f_{AB} обеспечивают энергетическую связность модели изменения микроструктуры и состава.

2.6 Кинетические уравнения

Взяв во внимание термодинамическое неравенство (13), обозначим скалярные термодинамические потоки $J_1^S = i_A$, $J_2^S = i_B$, $J_3^S = i_{AB}$, $J_4^S = p_H$, $J_5^S = \dot{\xi}$ и соответствующие термодинамические силы $X_1^S = (\mu_A - F_A)/V_A + \sigma_m$, $X_2^S = (\mu_B - F_B)/V_B + \sigma_m$, $X_3^S = (\mu_{AB} - F_{AB})/V_{AB} + \sigma_m$, $X_4^S = - F_H$, $X_5^S = - A$, векторные и тензорные термодинамические потоки $\boldsymbol{J}_1^v = \boldsymbol{j}_A, \boldsymbol{J}_2^v = \boldsymbol{j}_B, \boldsymbol{J}_3^v = \boldsymbol{j}_{AB}$, $\boldsymbol{J}^t = \dot{\boldsymbol{e}}^v$ и соответствующие термодинамические силы $\boldsymbol{X}_1^v = -\hat{\nabla}\mu_A, \boldsymbol{X}_2^v = -\hat{\nabla}\mu_B,$ $\boldsymbol{X}_3^v = -\hat{\nabla}\mu_{AB}$, $\boldsymbol{X}^t = \boldsymbol{s}$. Термодинамическое неравенство (13) с учётом (14) и принятых обозначений переписывается в форме

$$\sum_{k=1}^{5} J_k^S X_k^S + \sum_{k=1}^{3} \boldsymbol{X}_k^v \cdot \boldsymbol{J}_k^v + \boldsymbol{X}^t : \boldsymbol{J}^t \ge 0 .$$

Частное решение термодинамического неравенства определяет физические соотношения и строится с учётом принципов Кюри и Онзагера в квазилинейной форме.

Уравнение для кинетики сдвигового течения

$$\boldsymbol{s} = 2\eta \dot{\boldsymbol{e}}^v ,$$

где $\eta > 0$ – коэффициент сдвиговой вязкости. Выражения (23) и (17) характеризуют реологию Максвелла в отсутствии немеханических процессов.

Кинетика диффузии записывается в отсутствии корреляционных эффектов

$$\boldsymbol{j}_k = -c_k M_k \hat{\nabla}\mu_k,\ k \in \Psi ,$$

где $M_k > 0,\ k \in \Psi$ коэффициенты мобильности. Для скалярных термодинамических сил и потоков решение неравенства $\sum_{k=1}^{5} J_k^S X_k^S \ge 0$ представляется в форме $X_i^S = \sum_{k=1}^{5} \beta_{ik} J_k^S,\ i = 1,\ldots,5$.

Поэтому кинетика химической реакции

$$A = -\beta_\xi \dot{\xi} - \beta_{H\xi} p_H - \sum_{k\in\Psi} \beta_{k\xi} i_k .$$

Выражение для кинетики микроструктуры

$$F_H = -\beta_H p_H - \beta_{H\xi}\dot{\xi} - \sum_{k\in\Psi}\beta_{kH} i_k .$$

Последнее термодинамическое соотношение обеспечивает связанность диффузионной кинетики с кинетикой течения, химических реакций и эволюции микроструктуры

$$\frac{\mu_k - F_k}{V_k} + \sigma_m = \beta_k i_k + \beta_{k\xi}\dot{\xi} + \beta_{kH} p_H,\ k\in\Psi . \qquad (27)$$

Для обеспечения выполнения термодинамического неравенства для скалярных переменных необходимо и достаточно, чтобы матрица коэффициентов

$$[\beta] = \begin{pmatrix} \beta_A & 0 & 0 & \beta_{A\xi} & \beta_{AH} \\ 0 & \beta_B & 0 & \beta_{B\xi} & \beta_{BH} \\ 0 & 0 & \beta_{AB} & \beta_{AB\xi} & \beta_{ABH} \\ \beta_{A\xi} & \beta_{B\xi} & \beta_{AB\xi} & \beta_\xi & \beta_{\xi H} \\ \beta_{AH} & \beta_{BH} & \beta_{ABH} & \beta_{\xi H} & \beta_H \end{pmatrix}$$

была положительно определена. Коэффициенты $\beta_k,\ \beta_{k\xi},\ \beta_{H\xi},\ \beta_{kH},\ k\in\Psi$ называются объёмными вязкостями.

2.7 Уравнения баланса

Система определяющих соотношений (17), (19), (22) – (27) многокомпонентной структурно неоднородной среды дополняется уравнением равновесия (28), законами сохранения массы компонент в текущей конфигурации (29)

$$\hat{\nabla}\cdot\boldsymbol{\sigma} = 0,$$

$$\frac{dc_k}{dt} + c_k\hat{\nabla}\cdot\boldsymbol{v} = -\hat{\nabla}\cdot\boldsymbol{j}_k + \nu_k\dot{\xi},\ k\in\Psi$$

и геометрическим соотношением, следующим из (2) при $c_k = C_k / \Omega,\ k \in \Psi$ и условии малости деформаций

$$c_A V_A + c_B V_B + c_{AB} V_{AB} = 1.$$

Система разрешающих соотношений (17), (19), (22) – (30) с учётом граничных и начальных условий представляет собой нелинейную постановку задачи вязкоупругого деформирования диффузионной структурно неоднородной многокомпонентной среды с сопутствующими химическими реакциями.

2.8 Система нелинейных разрешающих соотношений модели

Полная система нелинейных связанных дифференциальных уравнений, описывающих поведение трёхкомпонентной изотропной структурно неоднородной среды, в которой протекают медленные процессы диффузии и вязкоупругого деформирования с сопутствующими химическими реакциями в условиях изотермии, имеет вид

- Законы сохранения массы компонент

$$\frac{dc_k}{dt} + c_k \hat{\nabla} \cdot \boldsymbol{v} = -\hat{\nabla} \cdot \boldsymbol{j}_k + \nu_k \dot{\xi},\ k \in \Psi = \{A, B, AB\}. \tag{31}$$

- Уравнение равновесия

$$\hat{\nabla} \cdot \boldsymbol{\sigma} = 0. \tag{32}$$

- Геометрическое ограничение

$$c_A V_A + c_B V_B + c_{AB} V_{AB} = 1. \tag{33}$$

- Диссипативные определяющие соотношения

$$A = -\beta_\xi \dot{\xi} - \beta_{H\xi} p_H - \sum_{k\in\Psi} \beta_{k\xi} i_k,$$

$$F_H = -\beta_H p_H - \beta_{H\xi}\dot{\xi} - \sum_{k\in\Psi} \beta_{kH} i_k,$$

$$\frac{\mu_k - F_k}{V_k} + \sigma_m = \beta_k i_k + \beta_{k\xi}\dot{\xi} + \beta_{kH} p_H,\ k\in\Psi, \qquad (34)$$

$$\boldsymbol{j}_k = -c_k M_k \hat{\nabla}\mu_k,\ k\in\Psi,$$

$$\boldsymbol{s} = 2\eta \dot{\boldsymbol{e}}^v,$$

где химическое сродство $A = \sum_{k\in\Psi} \nu_k \mu_k$, скорости объёмного внедрения $i_k = V_k \dot{c}_k + c_k V_k \hat{\nabla}\cdot\boldsymbol{v},\ k\in\Psi$, производство микроструктуры $p_H = \dot{h} + h\hat{\nabla}\cdot\boldsymbol{v}$.

- Упругий закон

$$\boldsymbol{s} = 2G\boldsymbol{e}^e,\quad \sigma_m = K\varepsilon_m^e. \qquad (35)$$

- Выражения для парциальных свободных энергий Гельмгольца

$$F_A^{mix} = kT\left(\frac{\xi_{AB}(V_{AB} - V_A) + \xi_B(V_B - V_A)}{V_m} + \ln\frac{\xi_A V_A^0}{V_m}\right),$$

$$F_B^{mix} = kT\left(\frac{\xi_{AB}(V_{AB} - V_B) + \xi_A(V_A - V_B)}{V_m} + \ln\frac{\xi_B V_B^0}{V_m}\right),$$

$$F_{AB}^{mix} = kT\left(\frac{\xi_B(V_B - V_{AB}) + \xi_A(V_A - V_{AB})}{V_m} + \ln\frac{\xi_{AB} V_{AB}^0}{V_m}\right), \qquad (36)$$

$$F_k = F_k^{mix} - f_k h,\quad F_H = f_H h - f_A c_A - f_B c_B - f_{AB} c_{AB},\ k\in\Psi.$$

Для полной постановки задачи система дополняется граничными и начальными условиями.

3 Формулировки задач и метод их анализа

3.1 Модельная задача

Исследование релаксации малых пространственных возмущений, описываемых системой связанных дифференциальных уравнений среды, ведётся в рамках модельной задачи [13, 34], в которой вводятся следующие предположения:

- Диффузия частиц тела может происходить только вдоль единственной координатной оси x

$$c_k = c_k(x,t),\ k \in \Psi \,.$$

- Все компоненты тензора полных деформаций равны нолю за исключением

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon(x,t) \neq 0 \,.$$

- Все компоненты тензора напряжений равны нолю за исключением

$$\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma(x,t) \neq 0 \,.$$

- Микроструктурные изменения могут происходить только вдоль оси x

$$h = h(x,t) \,.$$

Применение гипотез модельной задачи (37) – (40) к системе уравнений модели (31) – (36) даёт одномерную нелинейную постановку задачи, исследование которой ведётся методом возмущений. В рамках предположения (39) уравнения равновесия (32) выполняются тождественно и далее не рассматриваются.

Для эффективного применения метода возмущений, одномерная нелинейная постановка, линеаризация которой приводит к четырём связанным дифференциальным уравнениям относительно четырёх неизвестных полевых величин, упрощается путём введения дополнительных ограничений на протекающие процессы. Рассмотренные ниже задачи дают полную картину влияния того или иного процесса на релаксацию системы посредством диффузии. Раннее установлено [13], что объёмные вязкости оказывают несущественное влияние на процессы релаксации для широкого диапазона градиентов неизвестных полевых величин, поэтому далее принимается $\beta_k = 0,\ \beta_{kH} = 0,\ \beta_{H\xi} = 0, \beta_{k\xi} = 0,\ k \in \Psi$.

3.2 Постановка задачи хемодиффузии

Рассматривается трёхкомпонентная среда, в которой протекают диффузионные потоки и возможны химические реакции. Применение гипотез (37), (38) к нелинейной системе (31) – (36) позволяет записать нелинейную одномерную систему разрешающих соотношений

- Законы сохранения массы компонент (31)

$$\frac{dc_k}{dt} + c_k \frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{\partial j_k}{\partial x} + \nu_k \dot{\xi},\ k \in \Psi,$$

где v – конвективная скорость переноса частиц вдоль оси x.

- Геометрическое ограничение (33)

$$c_A V_A + c_B V_B + c_{AB} V_{AB} = 1.$$

- Диссипативные соотношения (34)

$$A = -\beta_\xi \dot{\xi},\quad j_k = -c_k M_k \frac{\partial \mu_k}{\partial x},\ \mu_k = F_k,\ k \in \Psi$$

где химическое сродство $A = \sum_{k \in \Psi} \nu_k \mu_k$.

- Парциальные энергии Гельмгольца (36)

$$F_A = kT\left(\frac{\xi_{AB}(V_{AB} - V_A) + \xi_B(V_B - V_A)}{V_m} + \ln\frac{\xi_A V_A^0}{V_m}\right),$$

$$F_B = kT\left(\frac{\xi_{AB}(V_{AB} - V_B) + \xi_A(V_A - V_B)}{V_m} + \ln\frac{\xi_B V_B^0}{V_m}\right),$$

$$F_{AB} = kT\left(\frac{\xi_B(V_B - V_{AB}) + \xi_A(V_A - V_{AB})}{V_m} + \ln\frac{\xi_{AB} V_{AB}^0}{V_m}\right).$$

Вышеуказанная нелинейная одномерная система имеет однородное стационарное решение

$$c_A(x,t) \equiv c_A^0,\ c_B(x,t) \equiv c_B^0,\ c_{AB}(x,t) \equiv c_{AB}^0,$$

в окрестности которого записываются линейные уравнения

$$\frac{\partial \phi_A}{\partial t} - \phi_A^0(1 - \phi_A^0) M_A \frac{\partial^2 \mu_A}{\partial x^2} + \phi_A^0 \phi_B^0 M_B \frac{\partial^2 \mu_B}{\partial x^2} + \phi_A^0 \phi_{AB}^0 M_{AB} \frac{\partial^2 \mu_{AB}}{\partial x^2} +$$
$$+ \frac{V_A \nu_A (1 - \phi_A^0) - (V_B \nu_B + V_{AB} \nu_{AB}) \phi_A^0}{\beta_\xi} (\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B + \nu_{AB} \mu_{AB}) = 0,$$

$$\frac{\partial \phi_B}{\partial t} - \phi_B^0(1 - \phi_B^0) M_B \frac{\partial^2 \mu_B}{\partial x^2} + \phi_A^0 \phi_B^0 M_A \frac{\partial^2 \mu_A}{\partial x^2} + \phi_B^0 \phi_{AB}^0 M_{AB} \frac{\partial^2 \mu_{AB}}{\partial x^2} +$$
$$+ \frac{V_B \nu_B (1 - \phi_B^0) - (V_A \nu_A + V_{AB} \nu_{AB}) \phi_B^0}{\beta_\xi} (\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B + \nu_{AB} \mu_{AB}) = 0 \qquad (41)$$

$$\mu_A = kT\left(\frac{1-\phi_A^0}{\phi_A^0}+\frac{V_A}{V_{AB}}\right)\phi_A + kTV_A\left(\frac{1}{V_{AB}}-\frac{1}{V_B}\right)\phi_B,$$

$$\mu_B = kT\left(\frac{1-\phi_B^0}{\phi_B^0}+\frac{V_B}{V_{AB}}\right)\phi_A + kTV_B\left(\frac{1}{V_{AB}}-\frac{1}{V_A}\right)\phi_B,$$

$$\mu_{AB} = -kT\frac{1-\phi_{AB}^0}{\phi_{AB}^0}(\phi_A+\phi_B) - kTV_{AB}\left(\frac{\phi_A}{V_A}+\frac{\phi_B}{V_B}\right),$$

где объёмные переменные состава $\phi_A = c_A V_A$, $\phi_B = c_B V_B$. Здесь и далее в силу малости скоростей принималось $d/dt \approx \partial/\partial t$. Система (41) является линеаризованной постановкой задачи хемодиффузии.

3.3 Постановка задачи диффузии с эволюцией микроструктуры двухкомпонентной среды без химии

Рассматривается задача диффузии двухкомпонентной среды с эволюцией микроструктуры. Применение гипотез (37), (38), (40) к нелинейной системе (31) – (36) позволяет записать нелинейную одномерную систему разрешающих соотношений

- Законы сохранения массы компонент (31)

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} + c_k\frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{\partial j_k}{\partial x},\ k\in\Psi^1 = \{A,B\}.$$

- Геометрическое ограничение (33)

$$c_A V_A + c_B V_B + c_{AB} V_{AB} = 1.$$

- Диссипативные соотношения (34)

$$\frac{\partial h}{\partial t} + h\frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{F_H}{\beta_H},\quad j_k = -c_k M_k\frac{\partial \mu_k}{\partial x},\ \mu_k = F_k,\ k\in\Psi^1.$$

- Парциальные энергии Гельмгольца (36)

$$F_A^{mix} = kT\left(\frac{\xi_B(V_B - V_A)}{V_m} + \ln\frac{\xi_A V_A^0}{V_m}\right),\ F_B^{mix} = kT\left(\frac{\xi_A(V_A - V_B)}{V_m} + \ln\frac{\xi_B V_B^0}{V_m}\right),$$

$$F_H = f_H h - f_A c_A - f_B c_B, \quad F_k = F_k^{mix} - f_k h, \ k \in \Psi^1 .$$

Вышеуказанная нелинейная система имеет однородное стационарное решение

$$c_A(x,t) \equiv c_A^0, \ c_B(x,t) \equiv c_B^0, \ h(x,t) \equiv h_0 ,$$

где равновесное значение микроструктурной переменной $h_0 = \left(f_A c_A^0 + f_B c_B^0 \right) / f_H .$ Линеаризация системы в окрестности равновесного решения приводит к двум связанным дифференциальным уравнениям

$$\frac{\partial \phi_A}{\partial t} - kT\left(M_A c_B^0 + M_B c_A^0\right)\left(V_A \phi_A^0 + V_B \phi_B^0\right)\frac{\partial^2 \phi_A}{\partial x^2} + \phi_A^0 \phi_B^0 \left(f_A M_A - f_B M_B \right)\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} = 0 ,$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} - h_0\left(f_A M_A \phi_A^0 + f_B M_B \phi_B^0 \right)\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{f_H}{\beta_H} h +$$
$$+ \frac{kTh_0}{V_A V_B}\left(V_A \phi_A^0 + V_B \phi_B^0\right)\left(M_A V_A - M_B V_B\right)\frac{\partial^2 \phi_A}{\partial x^2} + \frac{1}{\beta_H}\left(\frac{f_B}{V_B} - \frac{f_A}{V_A}\right)\phi_A = 0 , \qquad (42)$$

где объёмные переменные состава $\phi_A = c_A V_A$, $\phi_B = c_B V_B$. Уравнения (42) являются системой разрешающих соотношений задачи двухкомпонентной диффузии с эволюцией микроструктуры.

3.4 Постановка связанной задачи диффузии и вязкоупругого деформирования для двухкомпонентной среды без химии

Рассматривается задача двухкомпонентной диффузии и вязкоупругого деформирования. Реологическое уравнение Максвелла модельной задачи записывается из (17), (23) с учётом гипотез (38), (39). Ненулевые компоненты девиатора тензора напряжений $s_{xx} = -2s_{yy} = -2s_{zz} = -2\sigma/3$. Вводя обозначения $\varepsilon = \varepsilon^e + \varepsilon^v$ и $\varepsilon_\perp = \varepsilon_{yy}^e = \varepsilon_{zz}^e = -\varepsilon_{yy}^v = -\varepsilon_{zz}^v$ ненулевые компоненты девиатора тензора упругих $e_{xx}^{e} = -2e_{yy}^{e} = -2e_{zz}^{e} = 2\left(\varepsilon^{e} - \varepsilon_{\perp}\right)/3$, а девиатора тензора вязких деформаций $e_{xx}^{v} = -2e_{yy}^{v} = -2e_{zz}^{v} = 2\left(\varepsilon^{v} + \varepsilon_{\perp}\right)/3$. Далее, используя определяющие соотношения для девиатора тензора напряжений (17) и (23), имеем $\sigma = -2\eta\left(\dot{\varepsilon}^{v} + \dot{\varepsilon}_{\perp}\right) = -2G\left(\varepsilon^{e} - \varepsilon_{\perp}\right)$, что с учётом $\sigma_m = 2\sigma/3$ и $\dot{\varepsilon} = v' = \dot{\varepsilon}^{e} + \dot{\varepsilon}^{v}$ даёт окончательно

$$\frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{3}{4G}\frac{\partial \sigma_m}{\partial t} - \frac{3\sigma_m}{4\eta}.$$

Записывается система нелинейных разрешающих соотношений с учётом гипотез (37) – (39) в (31) – (36)

- Законы сохранения массы компонент (31)

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} + c_k\frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{\partial j_k}{\partial x},\ k \in \Psi^1 = \{A, B\}.$$

- Геометрическое ограничение (33)

$$c_A V_A + c_B V_B + c_{AB} V_{AB} = 1.$$

- Диссипативные соотношения (34) и уравнение Максвелла

$$\frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{3}{4G}\frac{\partial \sigma_m}{\partial t} - \frac{3\sigma_m}{4\eta},\ j_k = -c_k M_k \frac{\partial \mu_k}{\partial x},\ k \in \Psi^1,$$

$$\mu_k = F_k - \sigma_m V_k,\ k \in \Psi^1.$$

- Парциальные энергии Гельмгольца (36)

$$F_A = kT\left(\frac{\xi_B(V_B - V_A)}{V_m} + \ln\frac{\xi_A V_A^0}{V_m}\right),\ F_B = kT\left(\frac{\xi_A(V_A - V_B)}{V_m} + \ln\frac{\xi_B V_B^0}{V_m}\right).$$

Вышеуказанная нелинейная система имеет однородное стационарное решение

$$c_A(x,t) \equiv c_A^0,\ c_B(x,t) \equiv c_B^0,\ \sigma_m(x,t) \equiv 0,$$

в окрестности которого записываются линейные уравнения

$$\frac{1}{\phi_A^0}\frac{\partial\phi_A}{\partial t}-\frac{3}{4G}\left(\frac{\partial\sigma_m}{\partial t}+\frac{G\sigma_m}{\eta}\right)-kT\Xi\frac{M_A}{\phi_A^0}\frac{V_m}{V_B}\frac{\partial^2\phi_A}{\partial x^2}+M_AV_A\frac{\partial^2\sigma_m}{\partial x^2}=0,$$

$$\frac{1}{\phi_B^0}\frac{\partial\phi_A}{\partial t}+\frac{3}{4G}\left(\frac{\partial\sigma_m}{\partial t}+\frac{G\sigma_m}{\eta}\right)+kT\Xi\frac{M_B}{\phi_B^0}\frac{V_m}{V_A}\frac{\partial^2\phi_A}{\partial x^2}-M_BV_B\frac{\partial^2\sigma_m}{\partial x^2}=0. \quad (43)$$

где объёмные переменные состава $\phi_A=c_AV_A$, $\phi_B=c_BV_B$, $\Xi=\left(V_A\phi_A^0+V_B\phi_B^0\right)/V_m$ Уравнения (43) представляют собой систему разрешающих соотношений задачи диффузии и вязкоупругого деформирования в двухкомпонентной среде.

3.5 Постановка задачи механодиффузии с эволюцией микроструктуры для двухкомпонентной среды без химии

Рассматривается задача механодиффузии двухкомпонентной среды с эволюцией микроструктуры. Применение гипотез (37) – (40) к нелинейной системе (31) – (36) позволяет записать нелинейную одномерную систему разрешающих соотношений

- Законы сохранения массы компонент (31)

$$\frac{\partial c_k}{\partial t}+c_k\frac{\partial v}{\partial x}=-\frac{\partial j_k}{\partial x},\ k\in\Psi^1=\{A,B\}.$$

- Геометрическое ограничение (33)

$$c_AV_A+c_BV_B+c_{AB}V_{AB}=1.$$

- Диссипативные соотношения (34) и уравнение Максвелла

$$\frac{\partial v}{\partial x}=-\frac{3}{4G}\frac{\partial\sigma_m}{\partial t}-\frac{3\sigma_m}{4\eta},\quad j_k=-c_kM_k\frac{\partial\mu_k}{\partial x},\ k\in\Psi^1,$$

$$\frac{\partial h}{\partial t}+h\frac{\partial v}{\partial x}=-\frac{F_H}{\beta_H},\quad \mu_k=F_k-\sigma_mV_k,\ k\in\Psi^1.$$

- Парциальные энергии Гельмгольца (36)

$$F_A^{mix} = kT\left(\frac{\xi_B(V_B - V_A)}{V_m} + \ln\frac{\xi_A V_A^0}{V_m}\right),\quad F_B^{mix} = kT\left(\frac{\xi_A(V_A - V_B)}{V_m} + \ln\frac{\xi_B V_B^0}{V_m}\right),$$

$$F_k = F_k^{mix} - f_k h,\quad F_H = f_H h - f_A c_A - f_B c_B,\ k \in \Psi^1.$$

Для нелинейной системы можно определить однородное стационарное решение

$$c_A(x,t) \equiv c_A^0,\ c_B(x,t) \equiv c_B^0,\ h(x,t) \equiv h_0,\ \sigma_m(x,t) \equiv 0,$$

где равновесное значение микроструктурной переменной $h_0 = \left(f_A c_A^0 + f_B c_B^0\right) / f_H$. Линеаризация системы в окрестности равновесного решения приводит к трём связанным дифференциальным уравнениям

$$\frac{1}{\phi_A^0}\frac{\partial \phi_A}{\partial t} - \frac{3}{4G}\left(\frac{\partial \sigma_m}{\partial t} + \frac{G\sigma_m}{\eta}\right) - kT\Xi\frac{M_A}{\phi_A^0}\frac{V_m}{V_B}\frac{\partial^2 \phi_A}{\partial x^2} + M_A V_A \frac{\partial^2 \sigma_m}{\partial x^2} + f_A M_A \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} = 0,$$

$$\frac{1}{\phi_B^0}\frac{\partial \phi_A}{\partial t} + \frac{3}{4G}\left(\frac{\partial \sigma_m}{\partial t} + \frac{G\sigma_m}{\eta}\right) + kT\Xi\frac{M_B}{\phi_B^0}\frac{V_m}{V_A}\frac{\partial^2 \phi_A}{\partial x^2} - M_B V_B \frac{\partial^2 \sigma_m}{\partial x^2} - f_B M_B \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} = 0,$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} - \frac{3h_0}{4G}\left(\frac{\partial \sigma_m}{\partial t} + \frac{G\sigma_m}{\eta}\right) + \left(\frac{f_B}{V_B} - \frac{f_A}{V_A}\right)\frac{\phi_A}{\beta_H} + \frac{f_H}{\beta_H} h = 0, \qquad (44)$$

где объёмные переменные состава $\phi_A = c_A V_A$, $\phi_B = c_B V_B$, $\Xi = \left(V_A \phi_A^0 + V_B \phi_B^0\right) / V_m$. Уравнения (44) представляют собой систему разрешающих соотношений задачи механодиффузии и эволюции микроструктуры в двухкомпонентной среде

3.6 Метод возмущений

Каждая из вышеуказанных систем нелинейных дифференциальных уравнений имеет однородное стационарное решение

$$\sigma_m(x,t) \equiv 0,\ h(x,t) \equiv h_0,\ c_A(x,t) \equiv c_A^0,\ c_B(x,t) \equiv c_B^0, \qquad (45)$$

определяющие равновесное состояние. Существование однородного стационарного решения задачи является необходимым для применения анализа методом возмущений. Следствие подстановки (45) в (36) – (39) определяет равновесную микроструктурную переменную $h_0 = \left(f_A c_A^0 + f_B c_B^0 \right) / f_H$. Для постановок без микроструктуры $h_0 \equiv 0$. Согласно процедуре метода возмущений, каждая нелинейная одномерная постановка линеаризуется в окрестности (45).

Далее на неизвестные полевые величины накладываются гармонические пространственные возмущения

$$\phi_A(x,t) = \hat{\phi}_A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right),\ \phi_B(x,t) = \hat{\phi}_B \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right), \qquad (46)$$

$$h(x,t) = \hat{h} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right),\ \sigma_m(x,t) = \hat{\sigma} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right),$$

где $\left|\hat{\phi}_A\right|$, $\left|\hat{\phi}_B\right|$, $\left|\hat{\sigma}\right|$, $\left|\hat{h}\right| \ll 1$, τ – время релаксации системы, λ – длина волны возмущения. Соотношения (46) являются решениями линейных постановок, если выполняются соответствующие характеристические уравнения.

Подстановка выражений (46) в линеаризованные системы уравнений (41) – (44) приводит к проблеме собственных значений, решение которой характеризуется ветвями $\tau = \tau_i(\lambda)$ и соответствующими собственными значениями $\boldsymbol{u}_i = \left(\hat{\phi}_{Ai}, \hat{\phi}_{Bi}, \hat{\sigma}_i, \hat{h}_i\right)$. Ненулевые составляющие вектора собственных значений при данном λ характеризуют наличие влияния соответствующего процесса на релаксационное поведение системы. Если $\hat{\phi}_{Ai}, \hat{\phi}_{Bi} \neq 0$ на процесс релаксации оказывает влияние кинетика диффузии, при $\hat{\sigma}_i \neq 0$ – напряжённое состояние, при $\hat{h}_i \neq 0$ – кинетика микроструктуры. Техника метода возмущений позволяет изучать физику процессов релаксации в связанных системах в зависимости от различных факторов, не прибегая к численному анализу.

Далее полагается, что условия устойчивости по Ляпунову выполняются. Каждая из ветвей времён релаксации $\tau = \tau_i(\lambda)$ имеет асимптотические случаи при ничтожно малых $\lambda \to 0$ и бесконечно больших $\lambda \to \infty$ длинах возмущений. На переходных участках ветвей реализуются сложные связанные релаксационные процессы, математический анализ которых затруднителен и здесь не приводится.

В силу связности модели понятие диффузии, определённое раннее Фиком, расширяется на случай наличия релаксации напряжений и микроструктуры. Далее условно считается, что диффузия в связанной системе соответствует наклонным асимптотам на графике $\ln\tau = \ln\tau_i(\ln\lambda)$

$$\frac{\partial \boldsymbol{u}_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 \boldsymbol{u}_i}{\partial x^2},$$

где D_i – коэффициенты взаимной диффузии. Математическая структура уравнения Фика имеет место на наклонных асимптотах, тем не менее на них возможна ни только релаксация состава вещества. Вязкость в связанной системе условно определяется по горизонтальным асимптотам на графике $\ln\tau = \ln\tau_i(\ln\lambda)$

$$\frac{\partial \boldsymbol{u}_i}{\partial t} = -\frac{\boldsymbol{u}_i}{\tau_i}.$$

Количество ветвей времён релаксации определяется степенью полиномиального характеристического уравнения для конкретной линейной постановки.

4 Спектры времён релаксации и их анализ

4.1 Спектр времён релаксации хемодиффузионной задачи

Линейные разрешающие соотношения задачи хемодиффузии (41) анализируются с помощью метода возмущений согласно пункту 3.6. Наложение пространственных возмущений приводит к двум ветвям времён релаксации $\tau = \tau_i(\lambda),\ i = 1,2$, выражения для которых получены в замкнутой форме и не приводятся здесь в силу своей громоздкости. Квадратичное уравнение, определяющее $\tau_i(\lambda)$, приведено в прил. А. Дальнейшие рассуждения проводятся в предположении выполнения условия устойчивости по Ляпунову. График $\ln\tau = \ln\tau_i(\ln\lambda),\ i = 1,2$ представлен на рис. 1.

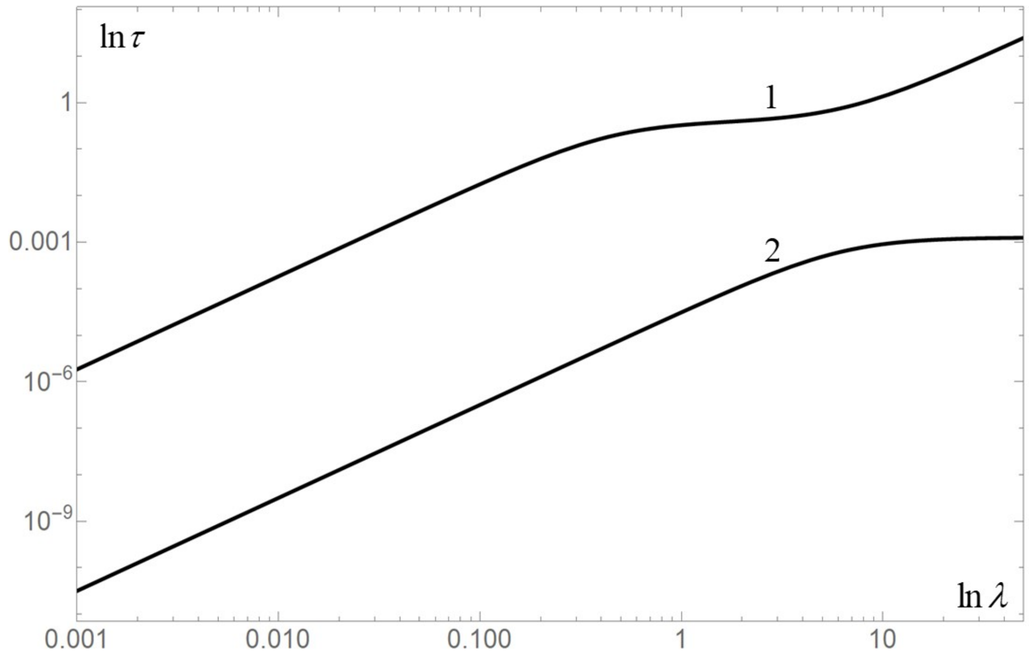

Рисунок 1 – Ветви времён релаксации задачи хемодиффузии

Каждой из ветвей времён релаксации соответствуют асимптотические случаи при $\lambda \to \infty$ и $\lambda \to 0$, которые анализируются ниже. На переходных участках возникают сложные связанные процессы диффузии и химии, анализ которых затруднителен в виду математических сложностей.

При бесконечно малых волнах возмущения $\lambda \to 0$ релаксация системы характеризуется коэффициентами взаимной диффузии

$$D_0^{1,2} = \frac{1}{2}\sum_{\bar{\Psi}} D_i\left(V_i\phi_i^0\left(c_j^0 + c_k^0\right) + \left(1 - \phi_i^0\right)^2\right) \mp$$

$$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\left[\sum_{\bar{\Psi}} D_i\left(V_i\phi_i^0\left(c_j^0 + c_k^0\right) + \left(1 - \phi_i^0\right)^2\right)\right]^2 - 4\sum_{\Psi} V_m\phi_m^0 \sum_{\bar{\Psi}} D_j D_k c_i^0}, \quad (47)$$

где $D_k = kTM_k,\ k \in \Psi$ – коэффициент диффузии трейсера компоненты k, $\bar{\Psi} = \left\{ i = A, j = B, k = AB;\ i = B, j = AB, k = A;\ i = AB, j = A, k = B \right\}$, $\phi_k^0 = V_k c_k^0$, $k \in \Psi$ – объёмные доли компонент в равновесном состоянии.

Собственный вектор имеет следующую структуру $\boldsymbol{u}_{1,2}^{0}=\left(\hat{\phi}_{1,2A}^{0},\hat{\phi}_{1,2B}^{0},0,0\right)$. В случае рассмотрения двухкомпонентной системы, так далее когда $c_{AB}\equiv 0$, $V_{AB}\equiv 0$ и $D_{AB}\equiv 0$ коэффициент взаимной диффузии для второго графика D_{0}^{2} сводится к коэффициенту взаимной диффузии по Даркену

$$D_{Dark}=kT\Xi\left(M_{A}\xi_{B}^{0}+M_{B}\xi_{A}^{0}\right),$$

где $\Xi=\left(V_{A}\phi_{A}^{0}+V_{B}\phi_{B}^{0}\right)/V_{m}$, $V_{m}=\xi_{A}^{0}V_{A}+\xi_{B}^{0}V_{B}$ – средний парциальный объём в двухкомпонентной среде. Таким образом, D_{0}^{2} является обобщением D_{Dark} на случай трёхкомпонентной среды. При этом если одна из компонент диффундирует значительно быстрее других, например $D_{A}\gg D_{B}$ и $D_{A}\gg D_{AB}$, коэффициент взаимной диффузии $D_{0}^{2}=D_{A}\left[\left(1-\phi_{A}^{0}\right)^{2}+V_{A}\phi_{A}^{0}\left(c_{B}^{0}+c_{AB}^{0}\right)\right]$, таким образом процесс релаксации по-прежнему лимитируется диффузией самой быстрой из компонент аналогично диффузии Даркена.

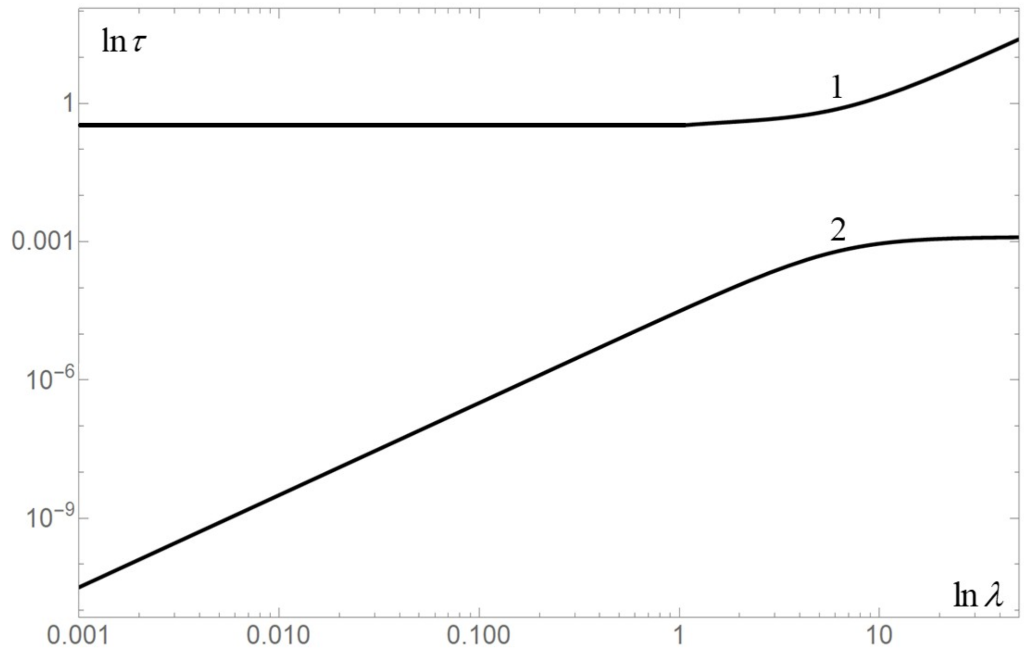

Рисунок 2 – Зависимости $\ln\tau = \ln\tau_i(\ln\lambda),\ i = 1,2$ при $D_A \gg D_B$ и $D_A \gg D_{AB}$

В случае $\lambda \to 0$ для первого графика при наличии скоростной компоненты $D_A \gg D_B$, $D_A \gg D_{AB}$ процесс релаксации контролируется химической реакцией см. рис. 2, диффузионная асимптота заменяется вязкой, а вязкое время релаксации выражается так

$$\tau_0^1 = \frac{\beta_\xi}{kT} \frac{V_B V_{AB} \phi_B^0 \phi_{AB}^0}{V_A \phi_A^0 + V_B \phi_B^0 + V_{AB} \phi_{AB}^0} \frac{\left(1 - \phi_A^0\right)^2 + V_A \phi_A^0 \left(\frac{\phi_B^0}{V_B} + \frac{\phi_{AB}^0}{V_{AB}} \right)}{\left(V_B \nu_B \phi_{AB}^0 - V_{AB} \nu_{AB} \phi_B^0 \right)^2}.$$

Коэффициент взаимной диффузии при $\lambda \to \infty$ соответствует последовательному соединению тел Фика, при котором диффузия лимитируется самой быстрой компонентной

$$D_\infty^1 = \frac{\sum\limits_{\Psi} V_i\phi_i^0}{\prod\limits_{\Psi} V_i\phi_i^0} \sum_{\bar{\Psi}} D_i V_i \phi_i^0 \left(V_j \nu_j \phi_k^0 - V_k \nu_k \phi_j^0\right)^2 \Bigg/$$
$$\left[\sum_{\bar{\Psi}} V_i \nu_i^2 \left(\frac{\left(1-\phi_i^0\right)^2}{\phi_i^0} + \frac{V_i\left(V_j\phi_k^0 + V_k\phi_j^0\right)}{V_j V_k} \right) + \right.$$
$$\left. +2\sum_{\bar{\Psi}} \nu_j \nu_k \left(V_j V_k \frac{\phi_i^0}{V_i} - V_j\left(1-\phi_k^0\right) - V_k\left(1-\phi_j^0\right) \right) \right]. \tag{48}$$

Соответствующий собственный вектор $\boldsymbol{u}_1^\infty = \left(\hat{\phi}_{1A}^\infty, \hat{\phi}_{1B}^\infty, 0, 0\right)$. Несмотря на выполнение закона Фика в данном асимптотическом случае, на скорость протекания диффузии оказывают значительное влияние химические реакции, что выражается наличием стехиометрических коэффициентов $\nu_k,\ k \in \Psi$ в D_∞^1.

Время релаксации при $\lambda \to \infty$ для второй ветви ограничивается диссипативным химическим процессом

$$\tau_\infty^2 = \frac{\beta_\xi}{kT} \Bigg/ \left[\sum_{\bar{\Psi}} V_i^2 \nu_i^2 \left(\frac{\left(1-\phi_i^0\right)^2}{V_i \phi_i^0} + \frac{\phi_j^0}{\phi_k^0} + \frac{\phi_k^0}{\phi_j^0} \right) + \right.$$
$$\left. +2\sum_{\bar{\Psi}} \nu_j \nu_k \left(V_j V_k \frac{\phi_i^0}{V_i} - V_j\left(1-\phi_k^0\right) - V_k\left(1-\phi_j^0\right) \right) \right]. \tag{49}$$

Собственный вектор имеет аналогичный вид $\boldsymbol{u}_2^\infty = \left(\hat{\phi}_{2A}^\infty, \hat{\phi}_{2B}^\infty, 0, 0\right)$. Несмотря на отсутствие коэффициентов диффузии трейсера в (49), конвективный перенос вещества, протекающий за счёт диффузионных свойств системы, не запрещается. Запрет диффузии $M_k \equiv 0,\ k \in \Psi$ приводит к нулевой скорости частиц материи и релаксация осуществляется исключительно за счёт обратимых химических реакций.

Таким образом, влияние химической реакции на процессы релаксации чётко проявляется при достаточно больших длинах волн, что объясняется структурой дифференциальных уравнений (41), в которых диффузионный член оказывается пропорциональным $1/\lambda^2$, а производство вещества не зависит от характерного размера λ. Как показано в следующих главах, релаксационные процессы при малых длинах волн представляют особый интерес, но химические реакции не оказывают никакого влияния на коэффициенты взаимной диффузии в этом пределе, именно поэтому в разделе 4.4 рассматривается задача для двухкомпонентной среды без химических процессов.

4.2 Спектр времён релаксации задачи диффузии с эволюцией микроструктуры для двухкомпонентной среды без химии

Линейные разрешающие соотношения задачи диффузии с эволюцией микроструктуры в двухкомпонентной среде (42) анализируются с помощью метода возмущений согласно пункту 3.6. Наложение пространственных возмущений приводит к двум ветвям времён релаксации $\tau = \tau_i(\lambda),\ i = 1,2$, выражения для которых не приводятся здесь в силу своей громоздкости. Квадратичное уравнение, определяющее $\tau_i(\lambda)$, приведено в прил. Б. Дальнейшие рассуждения проводятся в предположении выполнения условия устойчивости по Ляпунову. График $\ln\tau = \ln\tau_i(\ln\lambda),\ i = 1,2$ представлен на рис. 3.

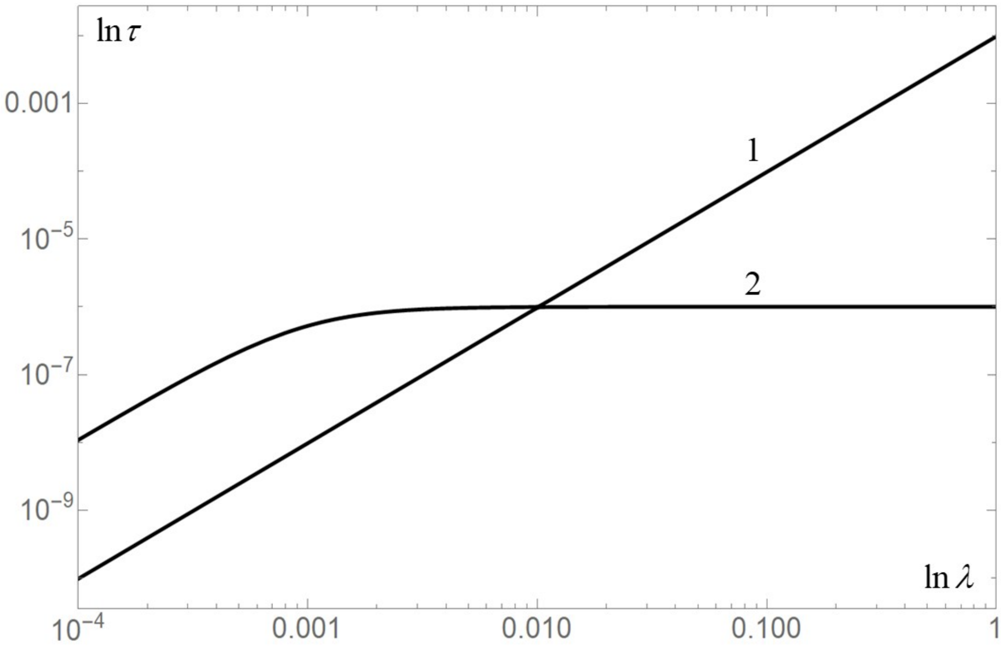

Рисунок 3 – Ветви времён релаксации для связанной задачи диффузии и эволюции микроструктуры

Каждой из ветвей времён релаксации соответствуют асимптотические случаи при $\lambda \to \infty$ и $\lambda \to 0$. На переходных участках возникают сложные связанные процессы диффузии с сопутствующей эволюцией микроструктуры, анализ которых затруднителен в виду математических сложностей.

При $\lambda \to \infty$ в случае ветви 1 возникает коэффициент взаимной диффузии

$$D_1^{\infty} = kT\Xi\left(M_A\xi_B^0 + M_B\xi_A^0\right) + \left(\frac{f_B}{V_B} - \frac{f_A}{V_A}\right)\frac{\phi_A^0\phi_B^0}{f_H}\left(M_A f_A - M_B f_B\right), \qquad (50)$$

соответствующий последовательному соединению тел Фика. Собственный вектор имеет структуру $\hat{\boldsymbol{u}}_1^{\infty} = \left(\hat{\phi}_{1A}^{\infty}, \hat{\phi}_{1B}^{\infty}, 0, \hat{h}_1^{\infty}\right)$. Изменение микроструктуры оказывает сильное влияние на релаксационный процесс. В зависимости от соотношения физических постоянных в (50) диффузия Даркена может быть как ускорена, так и замедленна с помощью изменения микроструктуры.

При больших длинах волн $\lambda \to \infty$ второй ветви соответствует вязкое время релаксации

$$\tau_2^\infty = \frac{\beta_H}{f_H}$$

с соответствующим собственным вектором $\boldsymbol{u}_2^\infty = \left(0,0,0,\hat{h}_2^\infty\right)$. Здесь диффузия никаким образом не влияет на релаксационные процессы и выполняется дифференциальное уравнение релаксационного типа

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{f_H}{\beta_H} h.$$

В асимптотическом случае $\lambda \to 0$ возникают коэффициенты взаимной диффузии сложным образом зависящие от диффузионных и микроструктурных физических постоянных

$$D_{1,2}^0 = \frac{h_0}{2}\left(f_A M_A \phi_A^0 + f_B M_B \phi_B^0\right) + \frac{kT\Xi}{2}\left(M_A \xi_B^0 + M_B \xi_A^0\right) \pm$$
$$\pm\sqrt{\left[\frac{h_0}{2}\left(f_A M_A \phi_A^0 + f_B M_B \phi_B^0\right) + \frac{kT\Xi}{2}\left(M_A \xi_B^0 + M_B \xi_A^0\right)\right]^2 - kT\Xi M_A M_B V_m f_H h_0^2}.$$

Соответствующие собственные вектора $\boldsymbol{u}_{1,2}^0 = \left(\hat{\phi}_{A1,2}^0, \hat{\phi}_{B1,2}^0, 0, \hat{h}_{1,2}^0\right)$, так далее реализуется связанный процесс релаксации компонент и микроструктуры. На рассматриваемых асимптотах диффузионные потоки контролируются градиентом микроструктуры. В случае наноструктурированных материалов $h_0 f_k \gg kT$, $k \in \Psi^1$, а коэффициенты взаимной диффузии

$$D_1^0 = h_0\left(f_A M_A \phi_A^0 + f_B M_B \phi_B^0\right),$$

$$D_2^0 = \frac{kT\Xi M_A M_B V_m f_H h_0}{f_A M_A \phi_A^0 + f_B M_B \phi_B^0},$$

для которых $D_1^0 \gg D_2^0$, что характеризует (51) как коэффициент быстрой диффузии. Для случая (51) наблюдается эффективное ускорение диффузионного потока, релаксация которого происходит совместно с микроструктурным полем. Коэффициент (51) определяется энергией микроструктуры и не зависит от характерной термической энергии. В случае реализации быстрой диффузии на рис. 3 ветвь 2 оказывается значительно ниже ветви 1 и не пересекает её. Коэффициент (51) определяется последовательным соединением диффузионных структурных элементов, а (52) – параллельным соединением. Предположим в (52), что одна из компонент диффундирует значительно быстрее другой, т.е. $M_A \gg M_B$, тогда скорость протекания диффузии лимитируется медленной компонентой *B*, а не быстрой, как в случае последовательного соединения. Для обратного соотношения энергий $h_0 f_k \ll kT$, $k \in \Psi^1$ коэффициенты взаимной диффузии при $\lambda \to 0$ имеют вид

$$D_1^0 = \frac{f_H h_0^2 M_A M_B}{M_A c_B^0 + M_B c_A^0}, \qquad (53)$$

$$D_2^0 = kT\Xi\left(M_A \xi_B^0 + M_B \xi_A^0\right), \qquad (54)$$

для которых $D_2^0 \gg D_1^0$, что характеризует D_1^0 как коэффициент медленной диффузии. Выражение (53) соответствует параллельному соединению диффузионных реологических элементов и определяется исключительно характерной энергией микроструктуры. Нормированные собственные вектора для случаев быстрой (51) и медленной (53) диффузии показаны на рис. 4.

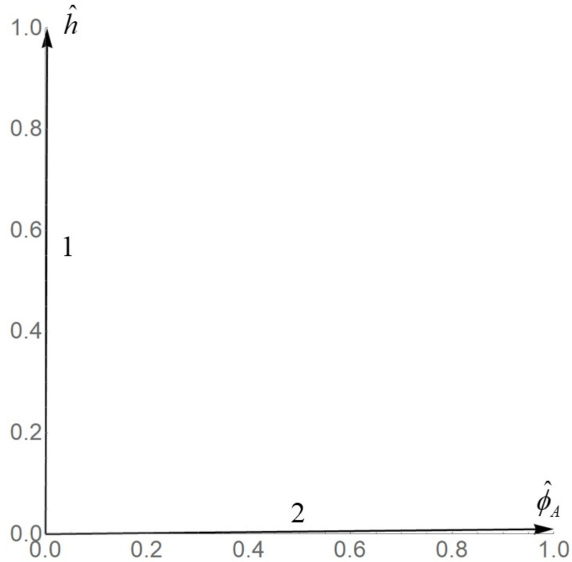

Рисунок 4 – Собственные вектора для случаев: 1 - быстрой диффузии,
2 - медленной диффузии

Как видно из рис. 4, в случае протекания быстрой диффузии амплитуда микроструктурной переменной $\hat{h}$ имеет большую величину, что значительно ускоряет диффузию компонент. В случае медленной диффузии собственный вектор располагается вдоль концентрационной компоненты, значение микроструктурной переменной $\hat{h}$ настолько мало, что градиент h эффективно замедляет диффузионные потоки.

4.3 Спектр времён релаксации связанной задачи диффузии и вязкоупругого деформирования для двухкомпонентной среды без химии

Линейные разрешающие соотношения задачи диффузии и вязкоупругого деформирования для двухкомпонентной среды (43) анализируются с помощью метода возмущений согласно пункту 3.6. Наложение пространственных возмущений приводит к двум ветвям времён релаксации $\tau = \tau_i(\lambda)$, $i = 1,2$, выражения для которых не приводятся здесь в силу своей громоздкости. Квадратичное уравнение, определяющее $\tau_i(\lambda)$, приведено в прил. В. Дальнейшие рассуждения проводятся в предположении выполнения условия устойчивости по Ляпунову. График $\ln\tau = \ln\tau_i(\ln\lambda)$, $i = 1,2$ представлен на рис. 5.

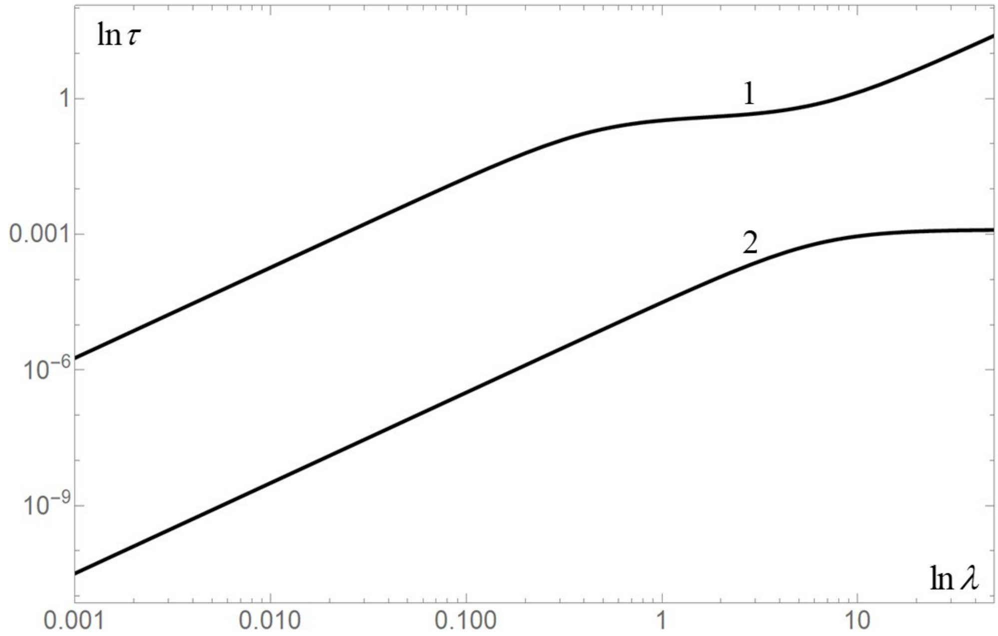

Рисунок 5 – Ветви времён релаксации для задачи диффузии и вязкоупругого деформирования в двухкомпонентной среде

Каждой из ветвей времён релаксации соответствуют асимптотические случаи при $\lambda \to \infty$ и $\lambda \to 0$. На переходных участках возникают сложные связанные процессы диффузии и вязкоупругого деформирования, анализ которых затруднителен в виду математических сложностей.

При $\lambda \to \infty$ для первой ветви градиент напряжений никак не влияет на диффузионные потоки, а диффузия происходит по механизму Даркена

$$D_1^{\infty} = kT\Xi\left(M_A\xi_B^0 + M_B\xi_A^0\right), \qquad (55)$$

где $\Xi = \left(V_A\phi_A^0 + V_B\phi_B^0\right)/V_m$. Диффузия Даркена определяется последовательным соединением тел Фика. Соответствующий собственный вектор $\boldsymbol{u}_1^{\infty} = \left(\hat{\phi}_{1A}^{\infty}, \hat{\phi}_{1B}^{\infty}, 0, 0\right)$. Вторая ветвь в длинно волновом пределе $\lambda \to \infty$ определяется вязким временем релаксации

$$\tau_2^{\infty} = \frac{\eta}{G}$$

с собственным вектором $\boldsymbol{u}_2^{\infty} = \left(0, 0, \hat{\sigma}_2^{\infty}, 0\right)$. Так далее здесь возникает лишь релаксация напряжений, подчиняющаяся уравнению релаксационного типа

$$\frac{\partial\sigma_m}{\partial t} = -\frac{G}{\eta}\sigma_m,$$

описывающему механизм релаксации по типу сдвига.

В коротко волновом пределе $\lambda \to 0$ коэффициенты взаимной диффузии сложным образом зависят от реологических и диффузионных свойств

$$D_{1,2}^0 = \frac{2G}{3}\left(M_AV_A\phi_A^0 + M_BV_B\phi_B^0\right) + \frac{kT\Xi}{2}\left(M_A\xi_B^0 + M_B\xi_A^0\right) \mp$$
$$\mp\frac{1}{6}\sqrt{\left[4G\left(M_AV_A\phi_A^0 + M_BV_B\phi_B^0\right) + 3kT\Xi\left(M_A\xi_B^0 + M_B\xi_A^0\right)\right]^2 - 48kT\Xi GM_AM_BV_m}.$$

Собственные вектора имеют следующую структуру $\boldsymbol{u}_{1,2}^0 = \left(\hat{\phi}_{1,2A}^0, \hat{\phi}_{1,2B}^0, \hat{\sigma}_{1,2}^0, 0\right)$. В этих случаях диффузионные потоки модерируется градиентом напряжений. Для случая $kT \ll GV_m$ при $\lambda \to 0$ коэффициент для первой ветви упрощается

$$D_1^0 = kT\Xi \frac{M_A M_B V_m}{M_A V_A \phi_A^0 + M_B V_B \phi_B^0}. \qquad (56)$$

В случае одинаковых объёмов смешения $V_A = V_B$ коэффициент (56) совпадает с коэффициентом Назарова – Гурова [10], описывающим диффузию по вакансионному механизму. Для реализации диффузии вида (56) необходимо наличие сдвигового вязкого течения, а упругие свойства никаким образом не влияют на релаксационный процесс [13]. Аналогично для второй ветви при $kT \ll GV_m$ и $\lambda \to 0$ коэффициент взаимной диффузии

$$D_2^0 = \frac{4G}{3}\left(M_A V_A \phi_A^0 + M_B V_B \phi_B^0\right), \qquad (57)$$

который удовлетворяет соотношению $D_2^0 \gg D_1^0$, что характеризует (57) как коэффициент быстрой диффузии. Он соответствует последовательному соединению диффузионных реологических элементов и определяется характерной упругой энергией GV_m. В случае обратного соотношения характерных энергий $kT \gg GV_m$ для второй ветви коэффициент взаимной диффузии

$$D_2^0 = kT\Xi\left(M_A \xi_B^0 + M_B \xi_A^0\right)$$

совпадает с коэффициентом диффузии по Даркену. При этом для первой ветви возникает коэффициент медленной диффузии

$$D_1^0 = \frac{4G}{3} \frac{M_A M_B V_A V_B}{M_A V_A \phi_B^0 + M_B V_B \phi_A^0}, \qquad (58)$$

удовлетворяющий соотношению $D_2^0 \gg D_1^0$. Он определяется параллельным соединением диффузионных тел и также как в случае быстрой диффузии (57) невозможен без упруговязкой релаксации среды. Нормированные собственные вектора для случаев быстрой (57) и медленной (58) диффузии показаны на рис. 6.

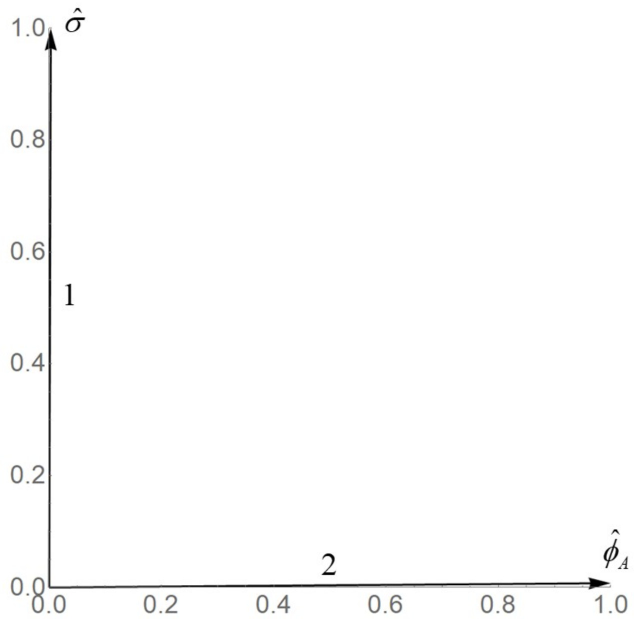

Рисунок 6 – Собственные вектора для случаев: 1 - быстрой диффузии,

2 - медленной диффузии

Как видно из рис. 6, в случае быстрой диффузии амплитудные значения напряжений оказываются настолько велики, что вызывает значительное ускорение диффузии компонент. В случае медленной диффузии собственный вектор располагается вдоль концентрационной компоненты, значение $\hat{\sigma}$ настолько мало, что градиент σ_m эффективно замедляет диффузионные потоки.

4.4 Спектр времён релаксации задачи механодиффузии с эволюцией микроструктуры для двухкомпонентной среды без химии

Линейные разрешающие соотношения задачи механодиффузии с эволюцией микроструктуры в двухкомпонентной среде (44) анализируются с помощью метода возмущений согласно пункту 3.6. Наложение пространственных возмущений приводит к трём ветвям времён релаксации $\tau = \tau_i(\lambda),\ i = 1,2,3$, выражения для которых не приводятся здесь в силу своей громоздкости. Кубическое уравнение, определяющее $\tau_i(\lambda)$, приведено в прил. Г. Дальнейшие рассуждения проводятся в предположении выполнения условия устойчивости по Ляпунову. График $\ln\tau = \ln\tau_i(\ln\lambda),\ i = 1,2,3$ представлен на рис. 7.

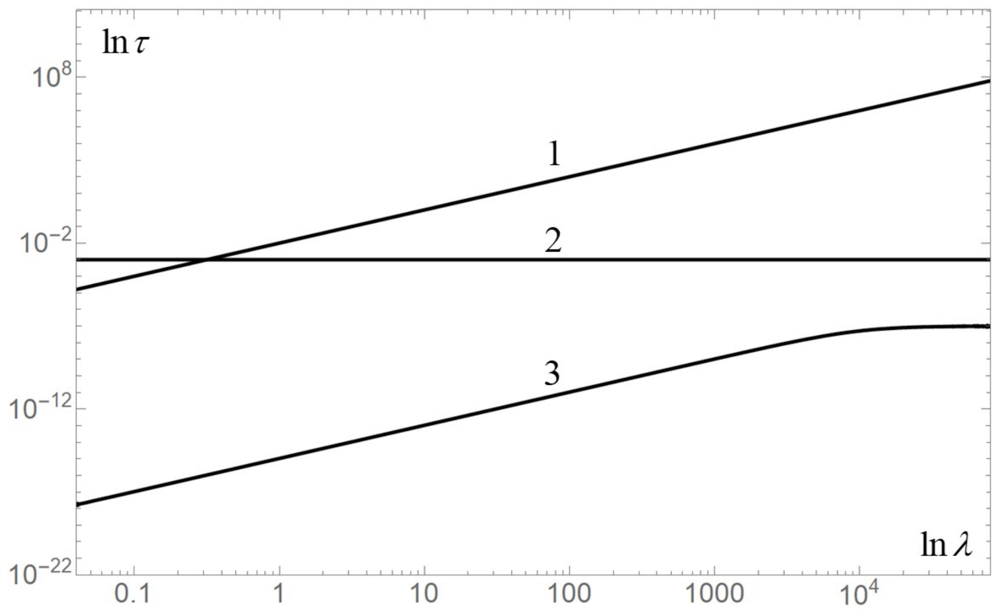

Рисунок 7 – Ветви времён релаксации для задачи механодиффузии и вязкоупругого деформирования в двухкомпонентной среде

Каждой из ветвей времён релаксации соответствуют асимптотические случаи при $\lambda \to \infty$ и $\lambda \to 0$. На переходных участках возникают сложные связанные процессы диффузии, вязкоупругого деформирования и эволюции микроструктуры, анализ которых затруднителен в виду громоздкости математических соотношений.

Для первой ветви $\tau = \tau_1(\lambda)$ при $\lambda \to \infty$ градиент напряжений никак не влияет на диффузионные потоки компонент и возникает коэффициент взаимной диффузии совпадающий с (50)

$$D_1^\infty = kT\Xi\left(M_A\xi_B^0 + M_B\xi_A^0\right) + \left(\frac{f_B}{V_B} - \frac{f_A}{V_A}\right)\frac{\phi_A^0\phi_B^0}{f_H}\left(M_A f_A - M_B f_B\right), \qquad (59)$$

В этом случае собственный вектор $\boldsymbol{u}_1^\infty = \left(\hat{\phi}_{1A}^\infty, \hat{\phi}_{1B}^\infty, 0, \hat{h}_1^\infty\right)$. Все рассуждения, сделанные для (50), справедливы и для (59). В случае малой энергетической связанности $h_0 f_k \ll kT,\ k \in \Psi^1$ выражение (59) сводится к коэффициенту взаимной диффузии по Даркену.

При $\lambda \to 0$ для ветвей 2, 3, когда характерная тепловая kT и упругая GV_m энергии соизмеримы, коэффициенты взаимной диффузии имеют сложную зависимость от микроструктуры, упругих и диффузионных свойств системы

$$D_{2,3}^0 = \frac{kT\Xi}{2}\left(M_A\xi_B^0 + M_B\xi_A^0\right) + \frac{h_0}{2}\left(f_A M_A\phi_A^0 + f_B M_B\phi_B^0\right) + \frac{2G}{3}\left(M_A V_A\phi_A^0 + M_B V_B\phi_B^0\right) \mp$$

$$\mp\frac{1}{2}\left(\left[kT\Xi\left(M_A\xi_B^0 + M_B\xi_A^0\right) + h_0\left(f_A M_A\phi_A^0 + f_B M_B\phi_B^0\right) + \frac{4G}{3}\left(M_A V_A\phi_A^0 + M_B V_B\phi_B^0\right)\right]^2 - \right.$$

$$\left. - 4kTM_A M_B \Xi V_m f_H h_0^2\right)^{1/2}$$

Здесь собственный вектор имеет вид $\boldsymbol{u}_{2,3}^0 = \left(\hat{\phi}_{A2,3}^0, \hat{\phi}_{B2,3}^0, \hat{\sigma}_{2,3}^0, \hat{h}_{2,3}^0\right)$, т.е. происходит связанная релаксация микроструктуры, состава и напряжений. В случае $GV_m \gg kT$ коэффициенты взаимной диффузии

$$D_2^0 = \frac{kT\Xi M_A M_B V_m \left(\frac{4G}{3} + f_H h_0^2 \right)}{\frac{4G}{3}\left(M_A V_A \phi_A^0 + M_B V_B \phi_B^0 \right) + h_0 \left(f_A M_A \phi_A^0 + f_B M_B \phi_B^0 \right)}, \quad (60)$$

$$D_3^0 = \frac{4G}{3}\left(M_A V_A \phi_A^0 + M_B V_B \phi_B^0 \right) + h_0 \left(f_A M_A \phi_A^0 + f_B M_B \phi_B^0 \right), \quad (61)$$

которые находятся в соотношении $D_3^0 \gg D_2^0$. В обоих случаях градиент среднего значения напряжений и микроструктурной переменной модерируют диффузионные потоки, причём в случае (61) наблюдается их эффективное ускорение. Коэффициент (61) определяется последовательным соединением диффузионных структурных элементов и является обобщением коэффициентов (52) и (56) в случае совместного действия микроструктурных изменений и напряжений на диффузионные потоки, а (60) – определяется параллельным соединением и обобщает коэффициенты (51) и (57). При $h_0 f_k \ll GV_m,\ k \in \Psi^1$ и $V_A = V_B$ выражение (60) сводится к коэффициенту Назарова-Гурова. В случае наноструктурированных металлических сплавов возникает большая энергетическая связанность $h_0 f_k \gg GV_m,\ k \in \Psi^1$, что в (60) и (61) ведёт к

$$D_2^0 = \frac{kT\Xi M_A M_B V_m f_H h_0}{f_A M_A \phi_A^0 + f_B M_B \phi_B^0}, \quad D_3^0 = h_0 \left(f_A M_A \phi_A^0 + f_B M_B \phi_B^0 \right),$$

совпадающие с (51) и (52).

Для больших пространственных градиентов возмущаемых величин $\lambda \to 0$ при $kT \gg GV_m$ коэффициенты взаимной диффузии

$$D_{2,3}^0 = \frac{kT\Xi}{2}\left(M_A \xi_B^0 + M_B \xi_A^0 \right) + \frac{h_0}{2}\left(f_A M_A \phi_A^0 + f_B M_B \phi_B^0 \right) \mp$$

$$\mp\frac{1}{2}\sqrt{\left[kT\Xi\left(M_A\xi_B^0+M_B\xi_A^0\right)+h_0\left(f_AM_A\phi_A^0+f_BM_B\phi_B^0\right)\right]^2-4kTM_AM_B\Xi V_mf_Hh_0^2}\,.$$

Хотя в $D_{2,3}^0$ отсутствуют G и η, градиент напряжений влияет на массоперенос. Дополнительно полагая малую энергетическую связанность $h_0f_k\ll kT,\ k\in\Psi^1$, имеем

$$D_2^0=\left(\frac{4G}{3}+f_Hh_0^2\right)\frac{M_AM_BV_m}{M_A\xi_B^0+M_B\xi_A^0},$$

$$D_3^0=kT\Xi\left(M_A\xi_B^0+M_B\xi_A^0\right),$$

где коэффициенты диффузии находятся в соотношении $D_2^0\ll D_3^0$, что характеризует (62), как коэффициент медленной взаимной диффузии. Коэффициент (62) соответствует параллельному соединению тел Фика и является обобщением выражений (53) и (58) на случай совместного действия микроструктуры и напряжений на процесс диффузии. При одинаковых объёмах смешения $V_A=V_B$ коэффициент (63) совпадает с коэффициентом взаимной диффузии по Даркену.

Асимптоты при $\lambda\to\infty$ для 2 и 3 ветви характеризуются вязкими временами релаксации

$$\tau_2^\infty=\frac{\beta_H}{f_H},\ \tau_3^\infty=\frac{\eta}{G}$$

с собственными векторами $\boldsymbol{u}_2^\infty=\left(0,0,0,\hat{h}_2^\infty\right)$, $\boldsymbol{u}_3^\infty=\left(0,0,\hat{\sigma}_3^\infty,0\right)$. Аналогичные результаты получены в пунктах 4.2 и 4.3. На второй ветви возможна только релаксация микроструктуры и справедливо релаксационное уравнение (64), на третьей – только релаксация напряжений, определяемая стандартным релаксационным уравнением Максвелла (65)

$$\frac{\partial h}{\partial t}+\frac{f_H}{\beta_H}h=0,$$

$$\frac{\partial \sigma_m}{\partial t}+\frac{\eta}{G}\sigma_m=0.$$

Если $\lambda \to 0$, для 1 ветви существует вязкое время релаксации

$$\tau_1^0=\frac{3kT}{4G}\frac{\beta_H\left(V_A\phi_A^0+V_B\phi_B^0\right)\left(\frac{4G}{3}+f_H h_0^2\right)}{kTf_H\left(V_A\phi_A^0+V_B\phi_B^0\right)\left(1+\frac{3\beta_H}{4\eta}h_0^2\right)-\left(\frac{f_B}{V_B}-\frac{f_A}{V_A}\right)^2\phi_A^0\phi_B^0} \tag{66}$$

при котором собственный вектор $\boldsymbol{u}_1^0=\left(\hat{\phi}_{A1}^0,\hat{\phi}_{B1}^0,\hat{\sigma}_1^0,\hat{h}_1^0\right)$. Хотя скорость релаксации в случае (66) не зависит от диффузионных характеристик системы, концентрации веществ релаксируют к равновесному состоянию через диффузионные потоки. Нормированные собственные вектора для случаев быстрой (57) и медленной (58) диффузии при комплексном влиянии микроструктуры и напряжений показаны на рис. 6.

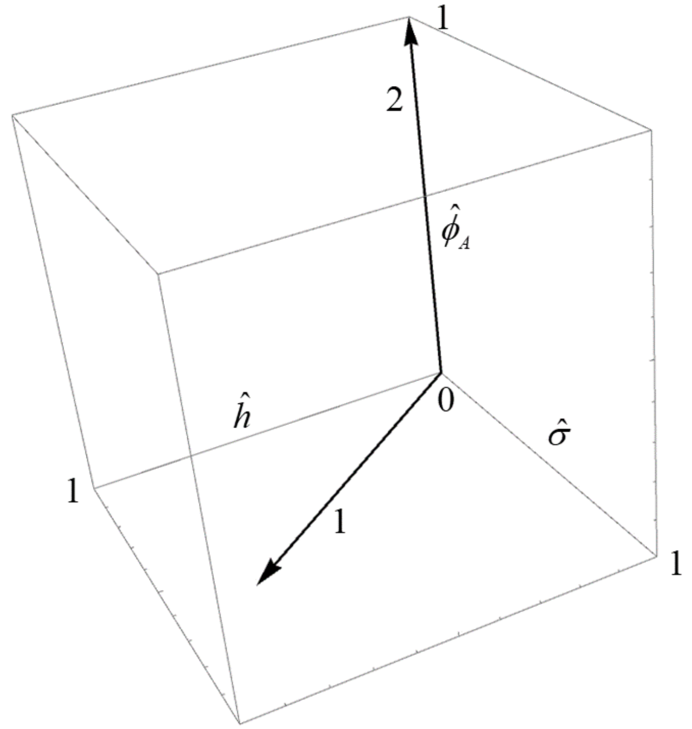

Рисунок 8 – Собственные вектора для случаев: 1 - быстрой диффузии,

2 - медленной диффузии

Как видно из рис. 8, в случае быстрой диффузии амплитудные значения напряжений и микроструктурной переменной при $h_0 f_k \sim GV_m,\ k \in \Psi^1$ оказываются настолько велики, что градиенты σ_m и h значительно ускоряют диффузию компонент. В случае медленной диффузии собственный вектор располагается вдоль концентрационной компоненты, значения $\hat{\sigma}$ и $\hat{h}$ настолько малы, что градиенты σ_m и h сильно замедляют диффузионные потоки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе работы [13] построена модель трёхкомпонентной изотропной сплошной среды, описывающая связанные процессы диффузии и вязкоупругого деформирования с сопутствующими химическими реакциями и изменением микроструктуры в условиях изотеримии. Модель базируется на фундаментальных принципах неравновесной термодинамики, что позволило записать квазилинейные конституативные соотношения и обеспечить связь физических процессов на их уровне. Сконструированные термодинамические потенциалы также обеспечивают связность модели. Уравнения законов сохранения массы записываются относительно материальных элементов среды, что позволило ввести независимые диффузионные потоки и возможность для описания процессов самодиффузии.

Дана формулировка наиболее простой одномерной модельной задачи, разрешающей совместное протекание реологических и химических процессов совместно с диффузией и эволюцией микроструктуры. Применение метода возмущений к связанной квазистатической постановке показало свою эффективность для проблем, которые приводят к характеристическим уравнениями второго и третьего порядка, и позволило проанализировать скорость и характер линейной релаксации возмущений к равновесному состоянию. Для простоты анализа влияния рассматриваемых процессов на диффузию компонент поставлены и решены ряд задач, в которых локализуется влияние отдельного физического процесса на диффузию. В случае выполнения условий устойчивости по Ляпунову в замкнутой форме получены зависимости времён релаксации системы от длины волны возмущения и определены коэффициенты взаимной диффузии и вязкие времена релаксации, характеризующие релаксационное поведение среды в асимптотических случаях при бесконечно малых и больших длинах волн возмущений.

При анализе спектра времён релаксации хемодиффузионной задачи показано, что химические реакции незначительно ускоряют диффузионные потоки только в случае длинноволновых возмущений, т.е. при достаточно длительных релаксационных процессах. Здесь коэффициент диффузии определяется последовательным соединением тел Фика, при котором скорость диффузии лимитируется самой быстрой из компонент. На малых длинах волн химические реакции никак не сказываются на скорость протекания диффузии. Здесь получен обобщенный коэффициент Даркена на случай трёхкомпонентной среды. Он, в отличии от коэффициента диффузии Даркена для двухкомпонентной среды, не определяется последовательным соединением элементов, но по-прежнему лимитируется самой быстрой компонентой.

Изменение микроструктуры оказывает сильное влияние на величины времён релаксации на всём диапазоне длин волн возмущений. В длинно волновом пределе получен коэффициент взаимной диффузии, состоящий из суммы двух частей: первая часть определяет скорость термической диффузии по механизму Даркена, а вторая часть определяет влияние микроструктуры на диффузию и может как ускорять её, так и замедлять в зависимости от соотношения физических параметров. При больших градиентах полевых величин в зависимости от соотношения характерной тепловой и микроструктурной энергии может наблюдаться быстрая, либо медленная диффузия, для которых характерен контроль диффузионных потоков градиентом микроструктурной переменной. Коэффициент быстрой диффузии определяется последовательным соединением диффузионных реологических элементов, коэффициент медленной диффузии – параллельным соединением. Оба коэффициента пропорциональны характерной микроструктурной энергии.

Добавление упругих свойств в систему приводит к появлению дополнительной ветви времён релаксации. Влияние свойств упругости на диффузию проявляется в коротко волновом пределе. Как и в случае микроструктурного влияния, здесь может наблюдаться как эффективное ускорение диффузионных потоков, так и их замедление за счёт больших градиентов среднего значения напряжений. Последовательное соединение диффузионных элементов характерно для быстрого коэффициента и параллельное соединение – для медленного. Наличие сдвиговой вязкости не приводит к быстрым, либо медленным коэффициентам, но является определяющим для существования коэффициента диффузии совпадающего с коэффициентом Назарова-Гурова, который описывает вакансионный механизм диффузии. Напряжения по аналогии с вакансиями играют роль внешнего воздействия для частиц компонент, из-за чего и возникает данный коэффициент.

Коэффициенты быстрой и медленной диффузии, соответствующие спектру времён релаксации связанной задачи диффузии, вязкоупругого деформирования и эволюции микроструктуры определяются характерной упругой и микроструктурной энергией и являются обобщением коэффициентов, полученных в более простых постановках. Здесь диффузионные потоки модерируются значительными градиентами микроструктурного поля и поля напряжений, что приводит к их значительному ускорению, либо замедлению в зависимости от соотношения физических параметров системы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Боровский И.Б., Гуров К.П., Мачукова И.Д., Угасте Ю.Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах. – М.: Наука, 1973, 360 с.

2. Вакуленко А.А., Марков К.З. Некоторые вопросы континуальной теории дислокаций. Вестник Ленинградского университета, № 7, стр. 74-87 (1970)

3. Гринфельд М.А. Методы механики сплошных сред в теории фазовых превращений. – М.: Наука, 1990, 312 с.

4. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. – М: Мир, 1974, 304 с.

5. Жоу Д., Касас-Баскес Х., Лебон Дж. Расширенная необратимая термодинамика. – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»; Институт компьютерных исследований, 2006, 528 с.

6. Князева А.Г. Перекрестные эффекты в твердых средах с диффузией. Прикладная механика и техническая физика, т. 44, № 3, стр. 373-384 (2003)

7. Князева А.Г. Диффузия по вакансионному механизму в материалах с большим числом внутренних поверхностей. Химия в интересах устойчивого развития, т. 13, № 2, стр. 233-242 (2005)

8. Князева А.Г. Нелинейные модели деформируемых сред с диффузией. Физическая мезомеханика, т. 14, № 6, стр. 35-51 (2011)

9. Локощенко А.М., Фомин Л.В. Моделирование поведения материалов и элементов конструкций, находящихся под воздействием агрессивных сред. Проблемы прочности и пластичности, т. 80, № 2, стр. 145-179 (2018)

10. Назаров А.В. Метод дырочного газа К.П. Гурова и альтернативная теория взаимной диффузии. Физика и химия обработки материалов, № 2, стр. 48-62 (2018)

11. Спевак Л.Ф., Нефедова О.А., Макаров А.В., Самойлова Г.В. Математическое моделирование плазменного азотирования аустенитной нержавеющей стали. Diagnostics, Resources and Mechanics of materials and structures, Vol. 6, pp. 68-79 (2015)

12. Фрейдин А.Б. О тензоре химического сродства при химических реакциях в деформируемых материалах. Механика твердого тела, № 3, стр. 35-68 (2015)

13. Brassart L., Liu Q., Suo Z. Mixing by shear, dilation, swap and diffusion. J. Mech. Phys. Solids, Vol. 112, pp.253-272 (2018)

14. Brassart L., Liu Q., Suo Z. Shear, dilation and swap: mixing in the limit of fast diffusion. J. Mech. Phys. Solids, Vol. 96, pp. 48-64 (2016)

15. Brassart L., Suo Z. Reactive flow in solids. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol. 61, pp. 61-77 (2013)

16. Brassart L., Suo Z. Reactive flow in large-deformation electrodes of lithium-ion batteries. International Journal of Applied Mechanics, Vol. 4, No. 3, pp. 1-16 (2012)

17. Brenner H. Bivelocity hydrodynamics. Diffuse mass flux vs. diffuse volume flux. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, Vol. 392, pp. 558-566 (2013)

18. Berezovski A., Van P. Microinertia and internal variables. Continuum Mechanics and Thermodynamics, Vol. 28(4), pp. 1027-1037 (2016)

19. Darken L.S. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng., Vol. 175, pp. 184-201 (1948)

20. De Groot S.R., Mazur P. Non-equilibrium thermodynamics. Dover publications, p. 510 (1984)

21. Gurtin M. E., Fried E., Anand L. The Mechanics and Thermodynamics of Continua. Cambridge University Press, New York, p. 694 (2010)

22. Hu Y., Suo Z. Viscoelasticity and poroelasticity in elastometric gels. Acta Mechanica, Vol. 25, No. 5, pp. 441-458 (2012)

23. Knyazeva A.G. Model of medium with diffusion and internal surfaces and some applied problems. Materials Physics and Mechanics, Vol. 7, No. 1, pp. 29-36 (2004)

24. Li J., Liu Q. Mechanics of Supercooled Liquids. Journal of Applied Mechanics, Vol. 81, pp. 1-31 (2014)

25. Lebon G., Jou D., Casas-Vazquez J., Uderstanding Non-equilibrium Thermodynamics: Foundations, Applications, Frontiers. Springer Science & Business Media, 326 p. Springer, Heidelberg (2008)

26. Loeffel K., Anand L. A chemo-thermo-mechanically theory for elastic-viscoplastic deformation, diffusion, and volumetric swelling due to a chemical reaction. International Journal of Plasticity, Vol. 27, pp. 1409-1431 (2011)

27. Mehrer H. Diffusion in Solids. Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 155, 637 p. Springer, Heidelberg (2007)

28. Maugin G.A. The saga of internal variables of state in continuum thermo-mechanics (1893-2013). Mechanics Research Communications, Vol. 69, pp. 79-86 (2015)

29. Nazarov A.V., Gurov K.P. The Kinetic Theory of Interdiffusion in Binary System, Concentration of Vacancies During Mutual Diffusion. The Physics of Metals and Metallography, Vol. 37, pp. 496-503 (1974)

30. Prigogine I., Defay R. Chemical thermodynamics. Longmans, Green and Co, p. 543 (1952)

31. Poluektov M., Freidin A.B., Figiel L. Modelling stress-affected chemical reactions in non-linear viscoelastic solids with application to lithiation reaction in spherical Si particles. International Journal of Engineering Science, Vol. 128, pp. 44-62 (2018)

32. Paul A., Laurila T., Vuorinen V., Divinski S.V., Thermodynamics Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids. Springer, p. 543 (2014)

33. Straumal B.B., Baretzky B., Mazilkin A.A., Phillippa F., Kogtenkova O.A., Volkov M.N., Valiev R.Z. Formation of nanograined structure and decomposition of supersaturated solid solution during high pressure torsion of Al-Zn and Al-Mg alloys. Acta Materialia, Vol. 52, No. 15, pp. 4469-4478 (2004)

34. Stephenson G.B. Deformation during interdiffusion. Acta Metallurgica, Vol. 36, pp. 2663-2683 (1988).

35. Suo Z., Kubair D.V., Evans A.G., Clarke D.R., Tolpygo V.K. Stresses induced in alloys by selective oxidation. Acta Materialia, Vol. 51, pp. 959-974 (2003)

36. Suo Z. A continuum Theory that Couples Creep and Self-Diffusion. Journal of Applied Mechanics, Vol. 71, pp. 646-651 (2004)

37. Van Loo F. J. J. Multiphase diffusion in binary and ternary solid-state systems. Prog. Solid St. Chem., Vol. 20, pp. 47-99 (1990)

38. Wierzba B. The Kirkendall effect in single-phase multicomponent systems: dependence on drift and entropy distribution. Philosophical Magazine, Vol. 94, No. 6, pp. 611-623 (2014)

39. Wilmanski K. Continuum Thermodynamics. Part I: Foundations. Series on Advances in Mathematics for Applied Sciences, Vol. 77, World Scientific, Singapore, p. 403 (2008)

40. Wilmanski K. Continuum Theories of Mixtures – Lecture Notes. Universita degli Studi di Roma, Rome, p. 124 (2005)

41. Wilmanski K. Thermomechanics of Continua. Classical & Continuum Physics, Springer, p. 274 (1998)

42. Yurek G.J., Schmalzried H. Interdiffusion in (A,B)O-type Solid Solutions and the Validity of Darken's Equation. Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 78(12), pp. 1379-1386 (1974)

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Характеристическое уравнение хемодиффузионной задачи

$$A\tau^2 + B\tau + C = 0,$$

$$A = \frac{1}{Va\,Vab\,Vb\,\phi a0\,\phi ab0\,\phi b0} kT^2 q^2 \left(\frac{-Mb\,Vb\,\phi b0}{\beta\xi} \left(Vab\,\nu ab\,\phi a0 + Va\,\nu a\left(-1+\phi a0+\phi b0\right)\right)\left(Va^2\right.\right.$$

,

Продолжение приложения А

$$B = \frac{-1}{Va\,Vab\,Vb\,\phi a0\,\phi ab0\,\phi b0} kT \left(Vab\,Vb\,\phi a0^2\,\phi ab0\,\phi b0 \left(Vab^2\,\nu ab^2/\beta\xi + 2\,Vab\,Vb\,\nu ab\,\nu b/\beta\xi\right.\right.$$

,

$$C = 1,\ q = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Характеристическое уравнение задачи диффузии и эволюции микроструктуры

$$A\tau^2 + B\tau + C = 0,$$

$$A = \frac{1}{fh\,Va^2 Vb^2 \beta h} q^2 \left(fh\,Va\,Vb \left(-fb\,Va + fa\,Vb \right) \phi a\,0 \left(fa\,Ma \left(-1 + \phi a\,0 \right) + fb\,Mb\,\phi b\,0 \right) + fh^2 kT\,Va\,V \right.$$

,

$$B = \frac{-1}{fh\,Va\,Vb\,\beta h} \left(fh^2 Va\,Vb + q^2 \beta h \left(fa\,Ma\,\phi a\,0 + fb\,Mb\,\phi b\,0 \right) \left(fa\,Vb\,\phi a\,0 + fb\,Va\,\phi b\,0 \right) + fh\,kT\,q^2 \beta \right.$$

,

$C = 1$, $q = \dfrac{2\pi}{\lambda}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Характеристическое уравнение задачи диффузии и вязкоупругого деформирования двухкомпонентной среды

$$A\tau^2 + B\tau + C = 0,$$

$$A = \frac{1}{4} kT\, q^2\, \Xi \left(\frac{-3\left(Mb + Ma\,\xi\, a0 - Mb\,\xi\, a0\right)}{\eta} + \frac{q^2\left(Ma\,Va - Mb\,Vb\right)Vm\left(-4\,Ma\,Va\,\eta + 4\,Mb\,Vb\,\eta\right)(}{Va\,Vb\,\eta}\right.$$

,

$$B = \frac{-1}{16\,G\,Va\,Vb\,\eta} 3\left(-4\,kT\, q^2\, \eta\, \Xi\left(Mb\,Va\,Vb\left(1 - \xi a\,0\right) + Ma\,Va\,Vb\,\xi a\,0\right) - \frac{4}{3} G\,Va\,Vb\left(3 - 4\,Ma\,q^2\,V\right.\right.$$

,

$$C = \frac{-3}{4G},\quad q = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Характеристическое уравнение третьего порядка

$$A\tau^3 + B\tau^2 + C\tau + D = 0,$$

$$A = \frac{1}{4\, fh\, Va^2 Vb^2 \beta h\, \eta}\, q^2 \left(-fh\, Va\, Vb \left(fb\, Va - fa\, Vb \right) \left(fb\, Mb \left(3 + 4\, Ma\, q^2\, Va\, \eta \right) - fa\, Ma \left(3 + 4\, Mb\, q^2\, V \right.\right.\right.$$

$$B = \frac{-1}{4\, fh\, G\, Va^2\, Vb^2\, \beta h\, \eta} \left(3\, q^2\, \beta h \left(fa\, Vb\, \phi a 0 + fb\, Va\, \phi b 0 \right) \left(fb\, Mb\, Va \left(G\, Vb + k\, T\, Ma\, q^2\, \eta \left(Vb\, \phi b 0 + V \right.\right.\right.\right.$$

Продолжение приложения Г

$$C = \frac{1}{4\, fh\, G\, Va\, Vb\, \beta h\, \eta} \left(3\, fh^2\, Va\, Vb\, \eta + 3\, q^2\, \beta h\, \eta \left(fa\, Ma\, \phi a 0 + fb\, Mb\, \phi b 0 \right) \left(fa\, Vb\, \phi a 0 + fb\, Va\, \phi b 0 \right) \right.$$

$$D = \frac{-3}{4\, G},$$

$$q = \frac{2\pi}{\lambda}.$$