

Моделювання дифузійної взаємодії в двофазних системах з використанням різних типів ефективних кінетичних коефіцієнтів

Л.І. Гладка*, Ю.О. Ляшенко

Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, 81, бульв. Шевченка, 18000 Черкаси, Україна

(Одержано 31.05.2012; опубліковано online 29.10.2012)

Проведений аналіз базових та комбінованих моделей для розрахунку ефективних кінетичних коефіцієнтів необхідних для опису дифузійних процесів в неоднорідних двофазних середовищах. Для перехідної зони, яка росте між двома дифузійно взаємодіючими фазами, побудована нова модель ефективного середовища. В цій моделі ефективний кінетичний коефіцієнт залежить від кінетичних коефіцієнтів в кожній із фаз, об'ємних часток фаз та ще одного додаткового вільного параметра, який узагальнено характеризує тип структури двофазної зони. Показано, що побудована комбінована модель дозволяє описати перколяційну поведінку ефективного середовища. Запропонований феноменологічний підхід дозволяє описати формування й розвиток двофазних зон у потрібних системах з урахуванням дифузійних потоків через обидві фази та проаналізувати вплив вибору моделі ефективного середовища на результуючу дифузійну зону.

Ключові слова: Ефективні коефіцієнти дифузії, Двофазна зона, Дифузійний шлях, Коефіцієнти Онзагера.

PACS numbers: 66.30.Qa, 68.55.Ac

1. ВСТУП

Відомо, що технологічні матеріали можуть мати неоднорідну структуру з суттєво відмінними кінетичними коефіцієнтами (коефіцієнтами дифузії, мобільностями компонентів) в окремих підобластях цих структур. Стосовно опису дифузійних властивостей можливо назвати два характерних типи структур, де питання визначення ефективних коефіцієнтів дифузії є вирішальним для опису твердофазних реакцій. По-перше, важливим є опис ефективної дифузійної проникності нанокристалічних матеріалів [1], коли об'ємні частки як зерен, так і міжзеренних аморфоподібних прошарків між ними є значними. По-друге, ефективна дифузійна проникність в двофазних зонах потрібних систем визначає як морфологію дифузійної зони, так і швидкість росту прошарків фаз та двофазних зон між ними [2, 3]. Уже традиційно питання визначення ефективних кінетичних коефіцієнтів розглядається на основі моделей:

- а) паралельного і послідовного з'єднання фаз [4];
- б) моделі Хашіна-Штрікмана [5];
- в) моделі Бруггемана [6];
- г) моделі Максвелла-Гарнетта [7, 8] та інших подібних підходів, детально описаних в [9].

Стосовно опису дифузійних процесів на основі модифікації моделі Максвелла-Гарнетта найбільш розвинutoю є модель Калніна [10]. В усіх цих підходах залишається відкритим питання вибору конкретного виразу для ефективного кінетичного коефіцієнта, особливо в випадку суттєво різних (на декілька порядків) дифузійних проникностей фаз. Адже всі ці підходи дозволяють встановити лише певну вилку (як, наприклад, при використанні широкого інтервалу між абстрактними моделями паралельного і послідовного з'єднання фаз) всередині якого і знахо-

диться реальний (для заданої структури) ефективний коефіцієнт дифузії при певному значенні об'ємних часток фаз. Точне значення ефективного коефіцієнта дифузії залежить від детальної структури двофазної суміші і його складно встановити в загальному випадку для довільної реальної неоднорідної структури. Тому в розгляд вводяться описані вище варіанти б)-г), які на основі аналізу модельної структури конкретної задачі дозволяють встановити вирази для ефективної проникності неоднорідного середовища з мінімальним інтервалом між гілками вилки. Всі описані вище підходи стосуються випадку змішаної задачі дифузії в квазістаціонарному наближенні, коли розв'язується рівняння Лапласа для розподілу концентрацій в сферично-симетричній постановці задачі. Опис дифузії в локально-неоднорідних середовищах на прикладі порошкових систем розглянуто в роботі [11], де проведено усереднення дрібномасштабного рівняння дифузії та отримано вираз для ефективного коефіцієнта дифузії в огрубленій шкалі.

Таким чином, в випадку опису неоднорідних систем з значними об'ємними частками обох фаз, виникає проблема неоднозначності, адже системи з сильнопровідною матрицею та майже інертними включеннями і, навпаки, з слабопровідною матрицею і сильнопровідними включеннями будуть описуватися різними ефективними коефіцієнтами дифузії при однакових співвідношеннях об'ємних часток фаз. До того ж, при опису двофазних середовищ необхідно враховувати вплив на ефективний коефіцієнт дифузії можливості існування перколяційного переходу [12], що особливо актуально при розгляді систем з сильнопровідними включеннями в майже інертній матриці (в цьому випадку найбільш широко використовується вилка паралельно-послідовного з'єднання

* l_i_gladka@ukr.net

фаз, яка є найбільш далекою від реальності).

У роботі здійснено виведення та проведенний аналіз виразу для розрахунку ефективних коефіцієнтів дифузії для випадку дифузійної зони, яка росте на межі контакту двох фаз в умовах квазістаціонарності. При цьому враховується, що ефективний коефіцієнт дифузії в перехідній зоні залежить від коефіцієнтів дифузії в контактуючих фазах та одного додаткового параметра, який дозволяє узагальнено враховувати структуру перехідної зони. В розробленій моделі отримано загальний вираз для ефективного коефіцієнта дифузії в залежності від значення додаткового параметра (відповідно, в залежності від об'ємних часток фаз та структури перехідної зони) між двома крайніми випадками моделі Калніна. На основі різноманітних підходів щодо визначення ефективних дифузійних коефіцієнтів проведені відповідні модельні розрахунки дифузійної взаємодії в плоскій дифузійній парі потрійної системи, коли дифузійний шлях проходить через двофазну область на діаграмі стану.

2. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ КІНЕТИЧНИХ КОЕФІЦІЄНТІВ

Для визначення ефективних кінетичних коефіцієнтів неоднорідних середовищ розроблена значна кількість підходів на основі розгляду різних базових і комбінованих структурних моделей [4-17]. Так базові моделі паралельного і послідовного з'єднання задають вилку між мінімальним і максимальним значенням ефективної провідності двофазної структури, яка складається з плоских прошарків фаз [4, 2, 3, 13]. Модель Максвелла стосується випадку сферичних включень дисперсної фази в матриці другої фази [7-10]. При цьому ефективна провідність залежить від того сильно чи слабопровідна фаза включена в матрицю іншої фази, що також дає можливість отримати відповідну вилку для розрахунку ефективного кінетичного коефіцієнта в залежності від об'ємної частки другої фази. Стосовно опису дифузійних задач, Калніним [10] розроблена модифікована модель Максвелла, яка дозволяє розрахувати ефективний коефіцієнт дифузії. Комбіновані ж моделі будуються на основі певного усереднення між певною кількістю базових моделей. В більшості випадків це здійснюється з використанням базових моделей, які формують одну із описаних вище вилок. Найбільш широкоживаним способом усереднення є наближення самоузгодженого поля Бруггемана [6, 9, 13, 14, 16]. Підхід Бруггемана є основою побудови теорії ефективного середовища, коли є можливим в першому наближенні врахувати існування порогу протікання [9, 14]. Теорія Бруггемана будується на принципі самоузгодження відповідних полів збурень від кожного структурного елемента так, щоб ефективні властивості середовища не змінювалися і відповідали поставленим початковим та граничним умовам. На основі підходу Бруггемана отримано усереднені самоузгоджені комбіновані моделі на основі паралельного і послідовного з'єднання фаз [13], верхнього і нижнього наближення моделі Хашіна-Штрікмана [16], вилки Максвелла [9, 13] та інших

можливих комбінацій базових моделей [13]. На основі аналогічного підходу в роботі [1] з використанням моделі Калніна [10] отримано вираз для визначення ефективної провідності наноструктурного матеріалу, коли зерна з властивостями об'ємної фази оточені значними по об'ємній частці прошарками аморфної фази.

Метою нашого дослідження є вдосконалення самоузгодженого підходу [6, 7] для розрахунку ефективних кінетичних коефіцієнтів в двофазних областях потрійних систем з використанням підходу Бруггемана та базових моделей Калніна, які використовуються для опису комбінованої перехідної дифузійної зони між двома фазами. В результаті дослідження проведено порівняння з іншими базовими та комбінованими моделями, розробленими для дифузійних задач, та показано можливість врахування перколяційного ефекту.

В наших розрахунках для визначення ефективних кінетичних коефіцієнтів в двофазних комірках використано базові та комбіновані моделі: паралельного з'єднання фаз:

$$L_{eff}^p = L^\alpha p^\alpha + L^\beta p^\beta \quad (1)$$

послідовного з'єднання фаз:

$$L_{eff}^s = \frac{L^\alpha L^\beta}{L^\alpha p^\beta + L^\beta p^\alpha} \quad (2)$$

комбінована модель паралельного з'єднання базових моделей паралельного і послідовного з'єднання фаз з ваговим коефіцієнтом W [3]:

$$L_{eff}^w = WL_{eff}^p + (1-W)L_{eff}^s \quad (3)$$

де c^α, c^β – концентрації компонента в α - та β -фази відповідно, L^α, L^β – кінетичні коефіцієнти (в даному випадку коефіцієнти взаємної дифузії) в α - та β -фази відповідно; $p^\alpha, p^\beta = 1 - p^\alpha$ – об'ємні частки α - та β -фаз відповідно.

При значенні параметра $W = 1$ досліджується схема з паралельним з'єднанням фаз, при $W = 0$ – схема з послідовним з'єднанням, у випадку $0 < W < 1$ – комбінована модель.

Максвелла-Гарнетта (MG1) [7] для структури, яка зображена на рис. 1а, коли частинки α -фази оточені матрицею β -фази:

$$L_{eff}^{MG1} = L^\beta \left[1 + \frac{\dim(L^\alpha - L^\beta) \cdot p^\alpha}{L^\alpha + (\dim - 1) \cdot L^\beta - (L^\alpha - L^\beta) p^\alpha} \right] \quad (4)$$

Максвелла-Гарнетта (MG2) [7] для структури, яка зображена на рис. 1б:

$$L_{eff}^{MG2} = L^\alpha \left[1 + \frac{\dim(L^\alpha - L^\beta) \cdot p^\beta}{L^\beta + (\dim - 1) \cdot L^\alpha - (L^\beta - L^\alpha) p^\beta} \right] \quad (5)$$

Калніна (K1) [10] для структури, яка зображена на рис. 1а:

$$L_{eff}^{K1} = \frac{L^\beta}{1 - p^\alpha + \frac{c^\alpha}{c^\beta} \cdot p^\alpha} \left[1 + \frac{\dim \left(L^\alpha \frac{c^\alpha}{c^\beta} - L^\beta \right) \cdot p^\alpha}{(\dim - 1) \cdot L^\beta + \frac{c^\alpha}{c^\beta} L^\alpha - \left(\frac{c^\alpha}{c^\beta} L^\alpha - L^\beta \right) p^\alpha} \right] \quad (1)$$

Калніна (K2) [10] для структури, яка зображена на рис. 1б:

$$L_{eff}^{K2} = \frac{L^\alpha}{1 - p^\beta + \frac{c^\beta}{c^\alpha} \cdot p^\beta} \left[1 + \frac{\dim \left(L^\beta \frac{c^\beta}{c^\alpha} - L^\alpha \right) \cdot p^\beta}{(\dim - 1) \cdot L^\alpha + \frac{c^\beta}{c^\alpha} L^\beta - \left(\frac{c^\beta}{c^\alpha} L^\beta - L^\alpha \right) p^\beta} \right], \quad (2)$$

де c^α, c^β – концентрації компонента в α - та β -фазі відповідно, L^α, L^β – кінетичні коефіцієнти (в даному випадку коефіцієнти взаємної дифузії) в α - та β -фазі відповідно; p^α, p^β – об'ємні частки α - та β -фаз відповідно, \dim – розмірність моделі (у випадку $\dim = 3$ розглядається тривимірна система). Якщо $c^\alpha = c^\beta$ – отримуємо наближення Максвелла-Ґарнетта.

Експериментальні результати вказують на те, що перколяційний перехід може відбуватися при деякому певному значенні об'ємної частки α -фаз, наприклад, $p_\alpha^{K1+K2}(s)$ на рис. 1г. Тоді, для того, щоб забезпечити значення ефективного кінетичного коефіцієнта, який, наприклад, в 100 разів більший за коефіцієнт дифузії в β -фазі з використанням базової моделі K1, значення частки α -фаз має бути близькою до одиниці (див. точку 1 на рис. 1г). При цьому, вкрапленнями є частинки високопровідної α -фаз в матриці низькопровідної β -фаз. І, навпаки, якщо використовується модель K2, коли частинки низько-

провідної β -фаз знаходяться в високопровідній матриці α -фаз, то таке ж значення ефективного кінетичного коефіцієнта буде при близькій до нуля об'ємній частці α -фаз (див. точку 3 на рис. 1г). У розробленій моделі перколяційний перехід можна забезпечити при довільному значенні об'ємної частки α -фаз $p_\alpha^{K1+K2}(s)$ при заданому значенні ефективного кінетичного коефіцієнта. При цьому приймається, що перехідна зона може містити базові структури K1 та K2 в пропорції s .

Для знаходження ефективного кінетичного коефіцієнта для перехідної зони, зображеної на рис. 1в, введені: f_{11} – об'ємна частка α -фаз в нижній частині перехідної зони по відношенню до загальної об'ємної частки α -фаз; f_{21} – об'ємна частка β -фаз в нижній частині перехідної зони по відношенню до загальної об'ємної частки β -фаз; f_{12} – об'ємна частка α -фаз в верхній частині перехідної зони по відношенню до загальної об'ємної частки α -фаз;

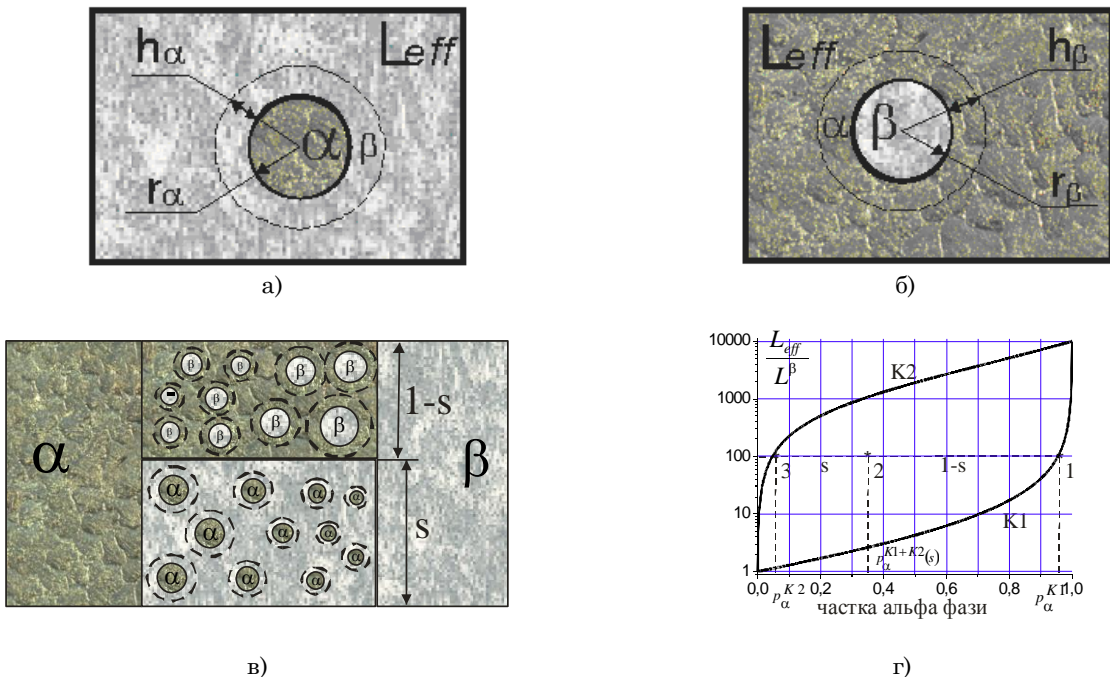


Рис. 1 – Схематичне зображення двофазної системи: а) в матриці β -фазі випадають частинки α -фазі (модель Калніна K1); б) в матриці α -фазі випадають частинки β -фазі (модель Калніна K2); в) у перехідній зоні дифузійного контакту в матриці β -фазі випадають частинки α -фазі і в матриці α -фазі випадають частинки β -фазі (розроблена модель K1 + K2) в пропорції s ; г) схематичне зображення впливу структурного фактора s на значення ефективного кінетичного коефіцієнта в перехідній зоні

f_{22} – об'ємна частка β -фази у верхній частині перехідної зони на рис. 1в. по відношенню до загальної об'ємної частки β -фази. Оскільки $f_{11} \cdot p^\alpha + f_{12} \cdot p^\alpha = p^\alpha$, то частка α -фази у нижній частині перехідної зони на рис. 1в. визначається як $\frac{f_{11}p^\alpha}{f_{11}p^\alpha + f_{21}p^\beta} = \frac{f_{11}p^\alpha}{s}$, де p^α, p^β – загальна об'ємна частка α -фази та β -фази відповідно, $0 \leq s \leq 1$ – частка структури $K1$ у віртуальній перехідній зоні $K1 + K2$.

Базовою моделлю у наших розрахунках є модель Калніна. У роботі [10] проведено аналіз вірогідності використання моделі Максвелла-Гарнетта до опису дифузійних задач в бінарних двофазних системах, виходячи з використання закону збереження речовини та відповідного запису граничних умов. Змішана задача дифузії в роботі [10] будується на основі квазістационарного рівняння дифузії в сферичній (полярній для 2D випадку) системі координат та граничних умов, які відповідають взаємозв'язку як концентрацій так і потоків на границях між вкрапленням, матрицею та віртуальним ефективним середовищем. Ефективний коефіцієнт дифузії входить в граничну умову для рівняння балансу потоків між

матрицею і ефективним середовищем. Далі, після використання підстановок, які задовольняють рівняння Лапласа та граничні умови змішаної задачі, шляхом розв'язку відповідної алгебраїчної системи рівнянь знаходиться вираз для ефективного коефіцієнта дифузії (6), де p^α – об'ємна частка α -фази в структурі, зображеній на рис. 1а. Вираз (6) отримано Калніним для випадку, коли β -фаза є матрицею до якої вкраплені частинки α -фази. Аналогічно, формула Калніна для структури, зображеної на рис. 1б, коли α -фаза є матрицею, в яку вкраплені частинки β -фази, має вигляд (7), де $1 - p^\alpha = 1 - [r_\beta / (r_\beta + h_\beta)]^3$ – об'ємна частка α -фази в структурі, зображеній на рис. 1б.

Проведемо виведення виразу для ефективного кінетичного коефіцієнта у випадку, коли перехідна зона між двома фазами може містити два типи структур, як матрицю β -фази з вкрапленнями частинок α -фази (базова структура $K1$, див. рис.1а) так і навпаки, матрицю α -фази з вкрапленнями частинок β -фази (базова структура $K2$). При цьому ефективний кінетичний коефіцієнт для базової структури $K1$ (у верхній частині перехідної зони на рис. 1в) набуває вигляду:

$$L_{eff}^1 = \frac{L_i^\beta}{1 - \frac{1}{1 + \frac{f_{21}p^\beta}{f_{11}p^\alpha}} \left(1 - \frac{c_i^\alpha}{c_i^\beta}\right)} \left[1 + \frac{\dim A_1 \cdot \frac{1}{1 + \frac{f_{21}p^\beta}{f_{11}p^\alpha}}}{B_1 - A_1 \cdot \frac{1}{1 + \frac{f_{21}p^\beta}{f_{11}p^\alpha}}} \right] \quad (8)$$

та для базової структури $K2$ в нижній частині перехідної зони:

$$L_{eff}^2 = \frac{L_i^\alpha}{1 - \frac{1}{1 + \frac{f_{12}p^\alpha}{f_{22}p^\beta}} \left(1 - \frac{c_i^\beta}{c_i^\alpha}\right)} \left[1 + \frac{\dim A_1 \cdot \frac{1}{1 + \frac{f_{12}p^\alpha}{f_{22}p^\beta}}}{B_1 - A_1 \cdot \frac{1}{1 + \frac{f_{12}p^\alpha}{f_{22}p^\beta}}} \right] \quad (9)$$

де $A_1 = A_2 = L_i^\alpha - L_i^\beta$, $A_1 = -A_2 = L_i^\alpha - L_i^\beta$

$B_1 = L_i^\alpha + (\dim - 1) \cdot L_i^\beta$, $B_2 = L_i^\beta + (\dim - 1) \cdot L_i^\alpha$.

У розрахунках враховується, що перехідна зона може віртуально містити базові структури $K1$ та $K2$ в довільній пропорції, яка задається за допомогою коефіцієнта s . Для цього використано умову єдності параметрів ефективного середовища для двох альтернативних структур перехідної зони $L_{eff}^\alpha = L_{eff}^\beta$, що приводить до рівняння третього степеня відносно невідомого параметра f_{11} :

$$g_3 f_{11}^3 + g_2 f_{11}^2 + g_1 f_{11} + g_0 = 0, \quad (10)$$

де g_3, g_2, g_1, g_0 – коефіцієнти полінома.

Введемо позначення для виразів, які не містять f_{11} :

$$A = B_2(1 - s) + A_2(s - p^\alpha),$$

$$C = -c_i^\alpha(1 - p^\beta) + c_i^\beta(s - p^\beta),$$

$$M = A - \dim \cdot A_2(1 - p^\beta).$$

Для проведення математичних перетворень використаємо вирази:

$$g_0 = coeff \cdot a_0 - b_0, \quad g_1 = coeff \cdot a_1 - b_1,$$

$$g_2 = coeff \cdot a_2 - b_2, \quad g_3 = coeff \cdot a_3 - b_3,$$

$$\text{де } coeff = \frac{sc_i^\beta L_i^\beta}{(1 - s)c_i^\alpha L_i^\alpha}, \quad a_0 = sB_1 \cdot A \cdot C,$$

$$a_1 = sp^\alpha B_1 \cdot A(c^\alpha - c^\beta) + p^\alpha A_1 \cdot A \cdot C(1 - \dim) - sp^\alpha A_2 B_1 \cdot C;$$

$$a_2 = s(p^\alpha)^2 A_2 \cdot B_1(c^\beta - c^\alpha) - (p^\alpha)^2 A_1 \cdot A(c^\beta - c^\alpha) - (p^\alpha)^2 A_1 \cdot A_2 \cdot C(\dim - 1) - \dim \cdot (p^\alpha)^2 A_1 A(c^\beta - c^\alpha);$$

$$a_3 = s(p_i^\alpha)^3 A_1 \cdot A_2(c^\beta - c^\alpha)(\dim - 1), \quad b_0 = s^2 c^\beta B_1 M;$$

$$b_1 = s^2 c^\beta p^\alpha B_1 A_2(\dim - 1) - s^2 c^\beta p^\alpha M(A_1 + B_1) + s^2 c^\alpha p^\alpha B_1 M;$$

$$b_2 = -s^2 c^\beta (p^\alpha)^2 A_1 A_2 (\text{dim}-1) - s^2 c^\beta p^\alpha (p^\alpha)^2 B_1 A_2 (\text{dim}-1) + (p^\alpha)^2 A_1 M (c^\beta - c^\alpha) + s (p^\alpha)^2 c^\alpha B_1 A_2 (\text{dim}-1);$$

$$b_3 = (p^\alpha)^3 A_1 A_2 (c^\beta - c^\alpha) (\text{dim}-1).$$

Після розв'язку кубічного рівняння (10) за формулами Кардано з урахуванням умов $0 \leq f_{ij} \leq 1; i, j = 1, 2$,

$$L_{eff,i}^{K1+K2}(s_i) = L_i^\beta \cdot s_i \cdot c_i^\beta \cdot \frac{s_i [L_i^\alpha + (\text{dim}-1) \cdot L_i^\beta] + (L_i^\alpha - L_i^\beta)(\text{dim}-1) p_i^\alpha f_{11}}{[s_i (L_i^\alpha + (\text{dim}-1) \cdot L_i^\beta) - (L_i^\alpha - L_i^\beta) p_i^\alpha f_{11}] \cdot [c_i^\beta s_i + p_i^\alpha f_{11} (c_i^\alpha - c_i^\beta)]} \quad (11)$$

Звідси, в частинному випадку двовимірної системи:

$$L_{eff,i}^{K1+K2}(s_i) = L_i^\beta \cdot s_i \cdot c_i^\beta \cdot \frac{s_i [L_i^\alpha + L_i^\beta] + (L_i^\alpha - L_i^\beta) p_i^\alpha f_{11}}{[s_i (L_i^\alpha + L_i^\beta) - (L_i^\alpha - L_i^\beta) p_i^\alpha f_{11}] \cdot [c_i^\beta s_i + p_i^\alpha f_{11} (c_i^\alpha - c_i^\beta)]}$$

де p_i^α – об'ємна частка α -фази, f_{11} – об'ємна частка α -фази в нижній частині перехідної зони по відношенню до загальної об'ємної частки α -фази, s_i – частка структури $K1$ в перехідній віртуальній зоні $K1 + K2$ (див. рис. 1в) по компоненту i .

При опису ефективного середовища двофазної багатокомпонентної системи спочатку задається значення параметра s_i , необхідного для визначення ефективного кінетичного коефіцієнта по першому компоненту $L_{eff,i}^{K1+K2}(s_i)$, та з рівняння (10) розраховується значення об'ємної частки α -фази $f_{11}(i=1)$ в одній із базових структур (наприклад, в нижній частині перехідної зони на рис. 1в) по відношенню до загальної об'ємної частки α -фази. Далі, для знаходження всіх інших значень s_i (при $i \neq 1$), використовуються ітераційні методи знаходження таких значень параметрів s_i , при яких $f_{11}(i \neq 1)$ матимуть значення рівні $f_{11}(i=1)$. Такий спосіб розрахунків дозволяє забезпечити рівність об'ємних часток фаз

отримуємо значення f_{11} .

Виведена формула для розрахунку ефективного кінетичного коефіцієнта в випадку перехідної зони (рис. 1в) з урахуванням базових структур $K1$ та $K2$ та їх співвідношення, що задається коефіцієнтом s_i , має в загальному випадку вигляд:

p^α в двофазній зоні по кожному з компонентів i . Однак, при цьому коефіцієнти віртуального розбиття двофазної зони s_i на структури двох різних типів по кожному з компонентів матимуть різні значення.

Для випадку плоскої дифузійної пари побудовано залежності ефективних коефіцієнтів дифузії, які отримані при розгляді двофазних середовищ з сильновідмінними кінетичними коефіцієнтами в фазах (див. рис. 2). Порівняльний аналіз показує існування «вилки» для ефективного значення кінетичних коефіцієнтів. Найширшу «вилку» задає модель паралельного і послідовного з'єднання фаз (при цьому, модель (3) з значенням, наприклад, $W = 0.5$ приводить до певного проміжного випадку між крайніми гілками цієї вилки).

На рис. 2 приведені залежності ефективних кінетичних коефіцієнтів від p^α , отримані при використанні «вилки» Максвела-Ґарнетта, яка менш широка, ніж вилка паралельного та послідовного з'єднання фаз. При цьому видно, що усереднена модель Максвела-Ґарнетта [6, 7] приводить до проміжної між

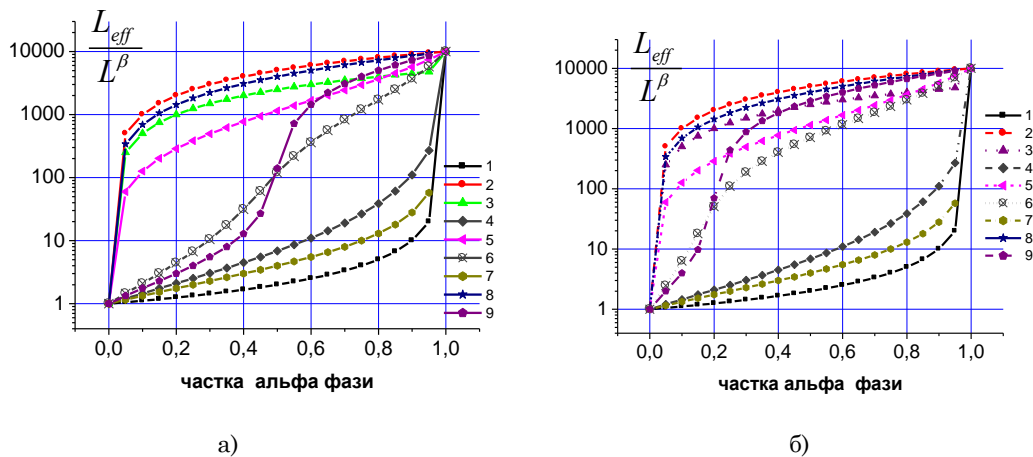


Рис. 2 – Залежності ефективних кінетичних коефіцієнтів від об'ємної частки α -фази, розраховані на основі моделей: 1 – послідовного з'єднання фаз [6 – 8], 2 – паралельного з'єднання фаз [6 – 8], 3 – комбінованої моделі паралельного з'єднання базових моделей паралельного і послідовного з'єднання фаз з ваговим коефіцієнтом $W = 0.5$ [6 – 8], 4 – Калніна $K1$ [5], 5 – Калніна $K2$ [5], 6 – комбінованої структури $K1 + K2$ з ваговим коефіцієнтом s (10), 7 – Максвела-Ґарнетта $MG1$ [5], 8 – Максвела-Ґарнетта $MG2$ [5], 9 – комбінованої структури $L_{eff,i}^{MG1+MG2}$ [6] з ваговим коефіцієнтом s . В розрахунках використані параметри: $c^\alpha = 0.1$, $c^\beta = 0.6$, $L^\alpha = 10^{-13}$ ум. од., $L^\beta = 10^{-17}$ ум. од.; а) варіант при $s = s_1 = 0.5$, б) варіант при $s = s_1 = 0.2$

гілками вилки залежності з перколяційними властивостями. Як уже відзначалося, для дифузійних задач важливим є виконання закону збереження маси речовини, що враховано в моделі Калніна. На рис. 2 приведені аналогічні залежності з використанням моделей Калніна $K1$ (6), $K2$ (7) та проміжної моделі $K1 + K2$ (15). Видно, що для моделей базових структур (послідовного, паралельного з'єднання фаз, моделей $K1$, $K2$, $MG1$, $MG2$) визначаючий вплив на значення кінетичного коефіцієнта ефективного середовища спричинює лише присутність одної з фаз. Наприклад, в моделі послідовного з'єднання фаз кінетичний коефіцієнт ефективного середовища двофазної зони з часткою α -фази в межах $0 \leq p_\alpha \leq 0,9$ визначається дифузійною проникністю переважно β -фази (лінія 1, рис. 2). І навпаки, в моделі паралельного з'єднання фаз кінетичний коефіцієнт для ефективного середовища з часткою α -фази в межах $0,1 \leq p_\alpha \leq 1$ визначається переважно дифузійними властивостями α -фази (лінія 2, рис. 2). Отже, при використанні різних співвідношень базових структур (на наших рисунках зображені залежності при $s = s_1 = 0,5$ та $s = s_1 = 0,2$) можливо отримати перколяційний перехід в перехідній двофазній дифузійній зоні при різних значеннях об'ємних часток фаз в двофазній зоні.

На рис. 3 наведено залежності ефективного кінетичного коефіцієнта від об'ємної частки фаз в розробленій нами моделі (11) ефективного двофазного середовища при різних значеннях коефіцієнта s , який характеризує частку базових структур $K1$ та $K2$ в комбінованій перехідній зоні. Видно, що зі зміною значення коефіцієнта s , залежність розрахованого ефективного кінетичного коефіцієнта від p^α по різному проходить між крайніми гілками вилки, які визначають базові структури $K1$ (6) та $K2$ (7). Причому, кожна з кривих задає свою область частки α -фази, коли відбувається перколяційний перехід. Як видно з рис. 3, для комбінованої моделі з $s = 0,25$ перколяційний перехід відбувається тоді, коли частка

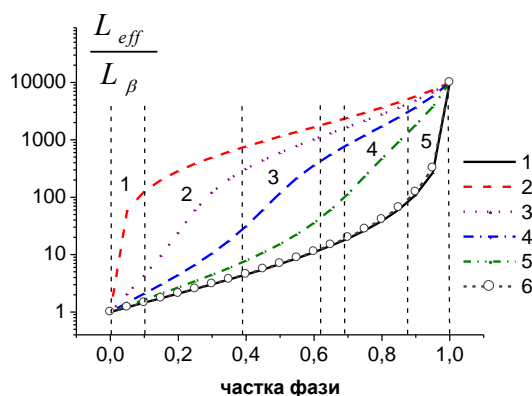


Рис. 3 – Залежності ефективних кінетичних коефіцієнтів від об'ємної частки α -фази, розраховані на основі моделей L_{eff}^{K1} (лінія 1), L_{eff}^{K2} (лінія 2), L_{eff}^{K1+K2} при $s = 0,25$ (лінія 3), L_{eff}^{K1+K2} при $s = 0,5$ (лінія 4), L_{eff}^{K1+K2} при $s = 0,75$ (лінія 5), L_{eff}^{K1+K2} при $s = 0,99$ (лінія 6) з використанням параметрів, приведених на рис. 2. Вертикальними лініями відмічено області перколяційного переходу при різних значеннях s

α -фази в зоні дифузійного контакту знаходиться в межах $0,2 \leq p_\alpha \leq 0,4$ (область 2, рис. 3). Аналогічно, на рис. 3 виділені області частки α -фази, в яких відбуваються перколяційні переходи при інших значеннях параметра s . Отже, модель дозволяє підібрати таке значення частки базової структури $s = s_1$, при якому вплив кінетичних коефіцієнтів α - і β -фаз на значення ефективних кінетичних коефіцієнтів в двофазній зоні буде оптимальним для конкретної системи. Це дозволяє моделювати перколяційний ефект в двофазній зоні при різних заданих значеннях об'ємних часток фаз, які її утворюють.

3. МОДЕЛЬНІ РОЗРАХУНКИ ДИФУЗІЙНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В ПОТРІЙНИХ ДВОФАЗНИХ СИСТЕМАХ

Для аналізу дифузійної еволюції в модельній потрійній системі використана самоузгоджена модель взаємодіючих комірок, коли і діаграма стану і градієнти хімпотенціалів розраховуються на основі єдиної термодинамічної інформації про потрійну систему. Деталі використаної схеми розрахунку описані в [3, 18, 19].

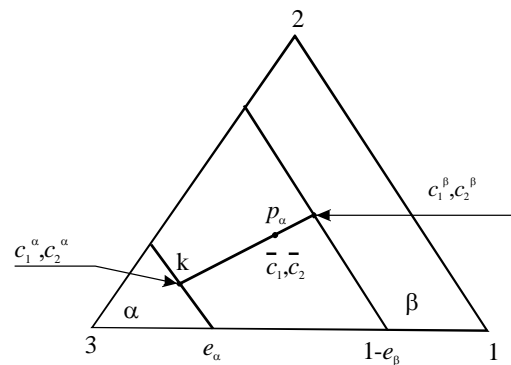


Рис. 4 – Ізотермічний розріз модельної діаграми стану

На рис. 4 зображено використаний для чисельних розрахунків ізотермічний розріз діаграми стану досліджуваної потрійної системи, де α -фаза є твердий розчин компонента 3 з добавками 1 і 2, β -фаза - неперервний твердий розчин 2 та 3 з доданками компонента 1. Для розрахунків діаграми стану використовуємо модель регулярних розчинів при незмінному об'ємі (детальний опис див. в [19]). При побудові діаграми стану [2, 3] на міжфазних границях мають виконуватися умови рівноваги α і β фаз, які зводяться до виконання умови рівності хімпотенціалів відповідних компонентів на кінцях коноди, яка з'єднує граничні точки двофазної області. Виконання вказаних трьох рівностей дозволяє визначити три граничні концентрації при заданій четвертій граничній концентрації, наприклад, c_C^β , яку і вибираємо в ролі параметра коноди k . Для з'ясування якісних особливостей розв'язків форма границь двофазної області в концентраційному трикутнику і положення конод не мають принципового значення. Для розрахунку діаграми стану, що відповідає рис. 4, використовуємо наступні наближення: $E_{BC}^{\alpha,\beta} = 0$; $E_{AB}^{\alpha,\beta} = E_{AC}^{\alpha,\beta}$. У цьому випадку границі фаз α і β - у концентраційному трикутнику будуть прямими, паралельними сторони 1-2

(див. рис. 4). Також всі коноди своїми продовженнями сходяться у вершині 3 концентраційного трикутника, так що для точок на міжфазних границях, які знаходяться в рівновазі між собою (тобто, лежать на одній коноді), виконуються рівності хімічних потенціалів компонентів. Таким чином, самоузгоджена схема розрахунку діаграми стану і дифузійної взаємодії дозволяє по заданій концентрації $k = c_C^\beta$ розрахувати граничні концентрації $c_B^\alpha, c_B^\beta, c_C^\alpha$. Для розрахунків використовуються також параметри e_α і $1 - e_\alpha$, необхідні для визначення меж області існування двофазної області.

Розрахунки проводились за наступних значень параметрів взаємодії між атомами Φ_{ij} , енергії змішування E_{ij} (в одиницях kT) і коефіцієнтів самодифузії компонентів:

для α - фази:

$$\begin{aligned} \Phi_{AA}^\alpha &= -1.5; & \Phi_{BB}^\alpha &= -0.2; & \Phi_{CC}^\alpha &= -0.2; & \Phi_{AB}^\alpha &= -0.2; \\ \Phi_{AC}^\alpha &= -0.2; & \Phi_{BC}^\alpha &= 0; & D_1^\alpha &= 1.65 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 / \text{с}; \\ D_2^\alpha &= 2.5 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2 / \text{с}; & D_3^\alpha &= 2.25 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 / \text{с}; \end{aligned}$$

для β - фази:

$$\begin{aligned} \Phi_{AA}^\beta &= -0.01; & \Phi_{BB}^\beta &= -1.8; & \Phi_{CC}^\beta &= -1.8; & E_{AB}^\beta &= 0.5; \\ E_{AC}^\beta &= 0.5; & E_{BC}^\beta &= 0; & D_1^\beta &= 1 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 / \text{с}; \\ D_2^\beta &= 5 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2 / \text{с}; & D_3^\beta &= 5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 / \text{с}. \end{aligned}$$

У наших модельних розрахунках дифузійний зразок розбивається на двовимірну систему комірок з певним співвідношенням концентрацій компонентів, що визначає належність цих комірок до певних фаз або двофазних областей. Дифузійний перерозподіл компонентів у кожному зерні залежить від концентраційних потоків через нього. Зміна складу комірок в потрібній системі відбувається відповідно до дифузійних рівнянь, записаних через дивергенцію потоків. Самі ж дифузійні потоки між комірками задаються через кінетичні коефіцієнти Онзагера. У процесі розрахунку коефіцієнтів Онзагера, якщо концентраційний склад комірки попадає безпосередньо в одну з фаз, вибираються коефіцієнти дифузії мічених атомів цієї фази. Якщо ж концентраційний склад попадає в двофазну область, наприклад, у точку із середньою концентрацією c_1, c_2 компонентів в комірці, то:

визначається конода, яка проходить через точку c_1, c_2 , що дозволяє визначити значення чотирьох граничних концентрацій $(c_1^\alpha, c_2^\alpha, c_1^\beta, c_2^\beta)$.

розраховуються об'ємні частки фаз з співвідношенням: $p^\beta = \frac{c_1 - c_1^\alpha}{c_1^\beta - c_1^\alpha}$; $p^\alpha = 1 - p^\beta$, де p^α, p^β – об'ємні частки α - і β -фаз в комірці із середніми концентраціями c_1, c_2 .

на основі одного із описаних вище базових чи комбінованих підходів розраховуються ефективні коефіцієнти Онзагера в комірках двофазної зони.

Описана схема використана для розрахунку взаємодії в плоскому дифузійному зразку, який в початковий момент часу складається з фаз α і β певного

складу. В результаті взаємодії дифузійний шлях на діаграмі стану починає перетинати двофазну область. Якщо, при цьому, дифузійний шлях перетинає коноди в двофазній області, то в дифузійному зразку починає рости двофазна зона. У роботі проаналізовано вплив вибору виразу для ефективного коефіцієнта Онзагера для двофазних комірок на морфологію результуючої дифузійної зони та її константу росту. При цьому проведений порівняльний аналіз дифузійних шляхів після певного часу розрахунку на основі як відомих раніше підходів (3) – (5) для визначення ефективних кінетичних коефіцієнтів, так і з використанням отриманого нами виразу (11). В підходах (3) – (5) виконується усереднення для компонент матриці коефіцієнтів Онзагера $L_{ij}^{\alpha,\beta}$ (що аналогічно опису дифузії в потрібних системах в лабораторній системі відліку з використанням взаємної дифузії). При використанні розробленого нами підходу на основі виразу (15) здійснюється усереднення коефіцієнтів Онзагера $L_{ij}^{\alpha,\beta}$ (що аналогічно опису дифузії на основі коефіцієнтів самодифузії в системі відліку кристалічної ґратки). Таким чином, основним модельним наближенням є заміна опису дифузійних процесів в двофазному середовищі на основі розгляду мобільностей компонентів в кожній із фаз на вираз для мобільності в ефективному середовищі. Після отримання виразів для усереднених коефіцієнтів Онзагера $L_{ij}^{\alpha,\beta}$ в кожній із двофазних комірок (що аналогічно розрахунку мобільностей кожного з компонентів потрібної системи в системі відліку кристалічної ґратки) проводиться перехід до лабораторної системи відліку та розрахунок $L_{ij}^{\alpha,\beta}$, які і використовуються при розв'язуванні дифузійних рівнянь.

Результати розрахунків дифузійного шляху з використанням розробленого у роботі наближення для ефективних коефіцієнтів масопереносу в двофазних зонах приведено на рис. 5. У комбінованих моделях дифузійні шляхи на концентраційному трикутнику в двофазній області мають ту ж саму форму при різних значеннях параметра s , але ріст двофазної зони суттєво залежить від значення параметра s (див. рис. 6). З метою дослідження впливу структури двофазної зони на зміну константи параболічного росту побудуємо дифузійні шляхи на основі розробленої у роботі моделі комбінованої структури (11) при $s = 0.75$ у різні моменти часу (див. рис. 6).

Розрахунки залежності квадрата ширини двофазної зони від часу вказують на зміну константи параболічного росту фаз під час дифузійного росту двофазної зони. Так, наприклад, з вигляду отриманої залежності (див. рис. 6) видно, що константа закону параболічного росту фаз у моделі ефективного середовища (11) при $s = 0.5$ змінює своє значення приблизно після 20 годин відпалу, при $s = 0.75$ – приблизно після 40 годин відпалу. Тобто, при збільшенні s константа параболічного росту фаз змінює своє значення при більшому часі відпалу.

Як видно з рис. 5, 6, зміна константи параболічного росту відбувається тоді, коли проміжні точки дифузійного шляху у двофазній області повертаються на границю фаз. Тобто в випадку, коли всередині двофазної зони появляється прошарок однієї з фаз.

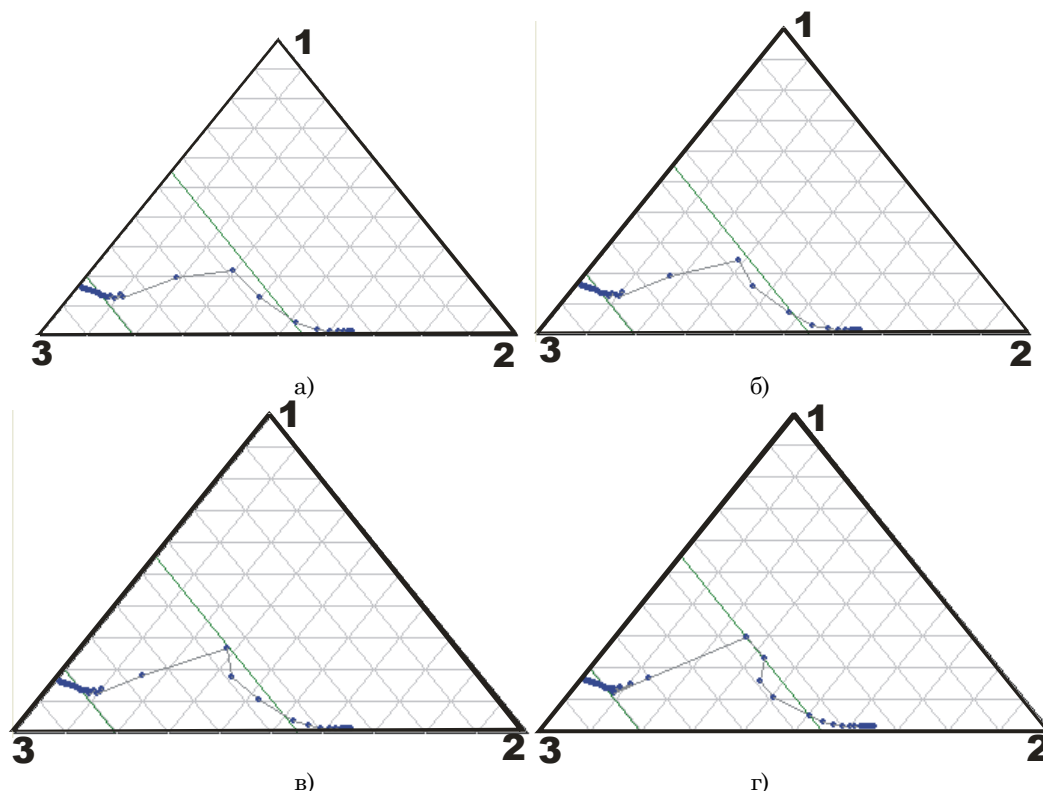


Рис. 5 – Розрахунки дифузійного шляху на основі розробленої у роботі моделі комбінованої структури (11) при $s = 0.75$: а) 30 годин відпалу; б) 40 годин відпалу; в) 50 годин відпалу; г) 100 годин відпалу

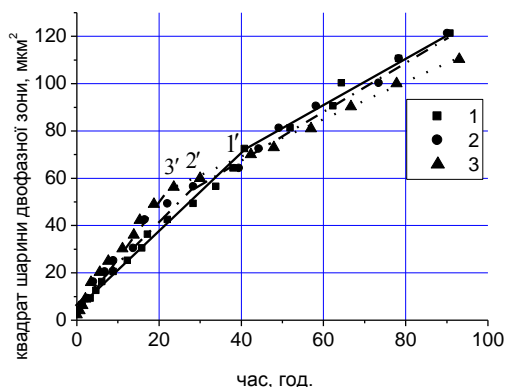


Рис. 6 – Розрахунки залежностей квадрату ширини двофазної зони від часу на основі розробленої у роботі моделі комбінованої структури (11) при $D_1^\alpha \gg D_1^\beta$. Лінія 1 – при $s = 0.75$; лінія 2 – при $s = 0.5$; лінія 3 – при $s = 0.25$. На рисунку позначено точки зміни константи закону параболічного росту: 1' – при $s = 0.75$; 2' – при $s = 0.5$; 3' – при $s = 0.25$

4. ВИСНОВКИ

У роботі проведено аналіз підходів для визначення ефективних параметрів для неоднорідних двофазних середовищ, значна увага звернута на моделі, в яких враховані особливості протікання дифузійних процесів. Для комбінованої перехідної зони, яка знаходиться між двома дифузійно-взаємодіючими фазами, побудована нова модель ефективного середовища. В цій моделі ефективний кінетичний коефіцієнт залежить від дифузійних кінетичних коефіцієнтів в кожній із фаз, об'ємних час-

ток фаз та ще одного додаткового вільного параметра s , який узагальнено характеризує тип структури двофазної зони. Вибір значення додаткового параметра дозволяє врахувати частку кожної із базових граничних моделей, які формують певну вилку значень ефективних кінетичних коефіцієнтів для вибраних в розрахунках базових структур. Перебором значення частки однієї з базових структур (додаткового параметру s) можна заповнити весь простір опісанноївилки. Можливо також підібрати значення додаткового параметра s , при якому залежність розрахованого ефективного кінетичного коефіцієнта від об'ємної частки фаз в двофазній зоні матиме чітко виражену перколяційну поведінку. У роботі проведено аналіз застосування базових моделей Калліна (коли розглядаються сферичні вклучення другої фази в матрицю першої фази в перехідній дифузійній зоні біля сторони першої фази та навпаки). Показано, що побудована комбінована модель дозволяє описати перколяційну поведінку в випадку перехідної зони, яка містить двофазне середовище з сильно-відмінними кінетичними коефіцієнтами в фазах та значними об'ємними частками фаз. У результаті дослідження проведено порівняння розробленої моделі ефективного середовища з іншими базовими та комбінованими моделями, які використовуються для визначення параметрів ефективного двофазного середовища. Узагальнено принцип задання значень параметрів s_i на випадок багатоконпонентних систем при виконанні умови рівності об'ємних часток фаз по кожному з компонентів.

Запропонований феноменологічний підхід дозволяє описати формування й розвиток двофазних зон у потрійних системах з урахуванням дифузійних пото-

ків через обидві фази з сильновідмінними дифузійними проникностями та проаналізувати вплив вибору моделі ефективного середовища на результуючу дифузійну зону. Для однозначного опису дифузійної взаємодії в потрійних системах із двофазними областями необхідно розробити критерій вибору значень параметрів s_i , що має бути предметом наступних досліджень.

ПОДЯКИ

Робота підтримана Міністерством освіти та науки України, тема «Дифузійно-контрольовані фазові перетворення у наносистемах», № державної реєстрації 0112U000725.

Modeling Diffusion Interaction in the bi-Phase Systems with Using Different Types of the Effective Kinetic Coefficients

L.I. Gladka, Yu.O. Lyashenko

B. Khmelnytsky Cherkasy State, 81, av. Shevchenko, 18000 Cherkasy, Ukraine

The analysis of basic and combined models for calculation of effective kinetic coefficients required to describe diffusion processes in two-phase heterogeneous environments is conducted. For a transition zone that grows between two interacting diffusion phases was built a new model of effective medium. In this model the effective kinetic coefficient depends on the kinetic coefficients in each of the phases, volumetric particle phases and additional free parameter, which generally characterizes the type of structure of a bi-phase zone. It is shown that the combined model is constructed to describe the percolation behavior of effective medium. The phenomenological approach describes the formation and development of bi-phase zones in ternary systems which including streams through both phases and the analysis of the impact of the model on the resulting effective medium diffusion zone.

Keywords: Diffusion effective coefficient, bi-Phase zone, Diffusion way, Onzager coefficients.

Моделирование диффузионного взаимодействия у двухфазных системах с использованием разных типов эффективных кинетических коэффициентов

Л.И. Гладка, Ю.О. Ляшенко

Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого, 81, бульв. Шевченко, 18000 Черкассы, Украина

Проведен анализ базовых и комбинированных моделей для расчета эффективных кинетических коэффициентов, необходимых для описания диффузионных процессов в неоднородных двухфазных средах. Для переходной зоны, которая растет между двумя диффузионно взаимодействующими фазами, построена новая модель эффективной среды. В этой модели эффективный кинетический коэффициент зависит от кинетических коэффициентов в каждой из фаз, объемных частей фаз и еще одного дополнительного свободного параметра, который обобщенно характеризует тип структуры двухфазной зоны. Показано, что построенная комбинированная модель позволяет описать перколяционные поведение эффективной среды. Предложенный феноменологический подход позволяет описать формирование и развитие двухфазных зон в тройных системах с учетом диффузных потоков через обе фазы и проанализировать влияние выбора модели эффективной среды на результирующую диффузную зону.

Ключевые слова: Эффективные коэффициенты диффузии, Двухфазная зона, Диффузионный путь, Коэффициенты Онзагера.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. I.V. Belova, G.E. Murch, *Philos. Mag.* **84** No1, 17 (2004).
2. А.М. Гусак, Ю.А. Ляшенко, *ИФЖ* **59** № 2, (1990).
3. Ю.А. Ляшенко, *УФМ* **4** №2, (2003).
4. O. Wiener, *Abh. Mat.-Phys. Kon. Sachs. Ges. Wis.* **32**, (1912).
5. Z.A. Hashin, *J. Appl. Phys.* **33**, 3125 (1962).
6. Л.І. Гладка, *Вісник Черкаського НУ. Серія Фізико-математичні науки* **171**, 54 (2009).
7. Yu.O. Lyashenko, L.I. Gladka, *Nanomaterials: Application & Properties* **2**, 282 (Alushta: Crimea: Ukraine: 2011).
8. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика, Ч.1.*, (Москва: Наука: 1976).
9. А.А. Снарский, И.В. Безсуднов, В.А. Севрюков, *Процессы переноса в макроскопически неоднородных средах*, (Москва: УРСС: 2007).
10. J.R. Kalnin, E.A. Kotomin, J. Maier, *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 449 (2002).
11. А.М. Гусак, А.П. Мокров, В.В. Жигунов, Л.Ф. Островский, *ФММ* **63** №6, 1070 (1987).
12. S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 574 (1973).
13. J. Wang, J.K. Carson, M.F. North, D.J. Cleland, *Int. J. Heat Mass Tran.* **49**, 3075 (2006).
14. Y. Chen, C.A. Schuh, *Acta Mater.* **54**, 4709 (2006).
15. I.V. Belova, G.E. Murch, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 873 (2003).
16. E.A. Stora, Q.-C. He, B. Bary, *J. Appl. Phys.* **100**, 084910 (2006).
17. H.A. Larsson, *Acta Mater.* **54**, 2431 (2006).
18. Ю.О. Ляшенко, *Вісник Черкаського університету* **53**, 82 (2003).
19. А.М. Гусак, *Журнал Функциональных Материалов* **1** № 7, (2007).