

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСІВ ГЕТЕРОДИФУЗІЇ ДВОМА ШЛЯХАМИ ЗА КАСКАДНОГО РОЗПАДУ МІГРУЮЧИХ ЧАСТИНОК

Побудовано математичну модель процесів масоперенесення домішкових речовин з урахуванням локальної структури середовища та каскадного розпаду домішкових частинок, які мігрують двома шляхами. Для конкретної схеми каскадного розпаду сформульовано балансові співвідношення маси компонент системи, отримано лінійні рівняння стану та кінетичні співвідношення. Встановлено умови, яким підпорядковуються потужності виробництва маси для компонент системи. Отримано ключові системи рівнянь моделі гетеродифузії двома шляхами за каскадного розпаду мігруючих частинок, коли джерелом маси на наступному кроці каскаду є розпад речовини на поточному етапі.

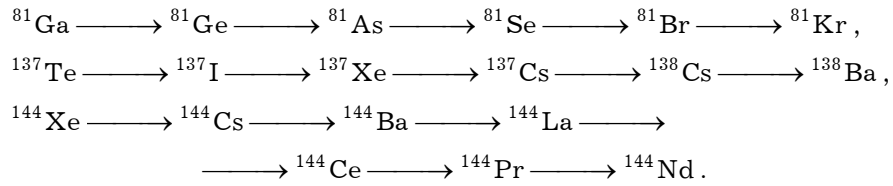
Ключові слова: гетеродифузія, нерозгалужений каскадний розпад, джерело маси, ключова система рівнянь моделі.

Математична модель гетеродифузії домішки двома шляхами у середовищах, в яких мігруючі частинки локально знаходяться в різних фізичних станах, істотно відрізняючись своїми рухливостями [1, 11, 13], застосовують для опису процесів перенесення у полікристалічних тілах, дрібнозернистих системах різної фізичної природи, пористих насичених рідиною середовищах тощо. Наприклад, значне число металів і сплавів, що використовуються у техніці, є полікристалами. Їхня структура характеризується наявністю дислокацій, границь зерен та внутрішніх границь розділу фаз [10]. Такі дефекти певним чином впливають на протікання дифузійних процесів: дифузія у полікристалах ізотропна; наявність у матеріалі лінійних і плоских дефектів прискорює дифузію порівняно зі швидкістю дифузії в об'ємі чистого матеріалу [15]. Зокрема, границі зерен характеризуються менш щільною упаковкою атомів порівняно з чистим кристалом, що значно підвищує швидкість протікання дифузії. Просторовий розподіл областей утворення і рекомбінації радіаційних дефектів обумовлює існування потоків дефектів, що у свою чергу викликає рух атомів, який призводить до їхнього неоднорідного розподілу в об'ємі, тобто сегрегації. Ступінь сегрегації визначається співвідношенням потоків атомів за різними механізмами і, у свою чергу, залежить від парціальних коефіцієнтів дифузії [7, 12]. При цьому властивості границь зерен визначають з одного боку холодоміцність сталей, а з іншого – жароміцність сплавів, зокрема сплавів на нікелевій основі, і використовуються в аерокосмічній техніці [16]. Також до явищ, в основі яких лежать процеси, які контролюються дифузією вздовж границь зерен, відносяться низькотемпературна повзучість, електроміграція в тонких плівках, стійкість до дифузійного зміщування багаточарових тонкоплівкових структур (які створюються, наприклад, у приладах мікроелектроніки при багаточаровій металізації) тощо [6, 14, 16].

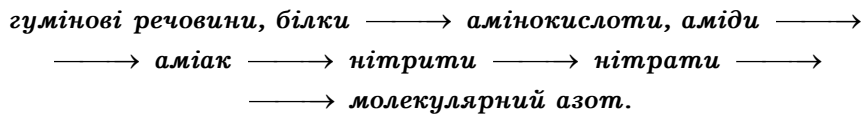
Важливою особливістю процесів гетеродифузії техногенних речовин є їхній натуральний розпад (деградація), який відбувається з однаковою інтенсивністю у кожному з двох фізично різних станів. При цьому в деяких випадках речовини, що утворились у процесі розпаду, вже є менш токсичними і не становлять інтересу для подальшого вивчення. У той же час згенерована речовина може розпадатися і утворювати нову речовину, яка мігрує двома шляхами, сорбується-десорбується і розпадається. Такий процес називають каскадним розпадом і може відбуватися внаслідок радіо-

* cher@emm.lviv.ua

активного розпаду або хімічних реакцій (зокрема, ланцюгових реакцій). Прикладом каскадного радіоактивного розпаду є такі схеми [8]:



Прикладом каскадних хімічних реакцій є розпад органічних азотовмісних речовин у ґрунтах [9]:



Побудуємо математичну модель гетеродифузії двома шляхами домішкових частинок за їхнього каскадного розпаду з урахуванням процесів типу сорбції-десорбції, а також отримаємо ключові системи рівнянь моделі, коли джерелом маси на наступному кроці каскаду є розпад речовини на поточному етапі.

1. Об'єкт дослідження. Нехай частинки одного хімічного сорту, які розпадаються, мігрують у тілі двома шляхами міграції та масообміном між станами (дрібнодисперсне середовище, монокристали тощо) [1–3, 13]. При цьому речовини, які утворилися внаслідок розпаду, також можуть розпадатися. Приймаємо, що тіло \mathbf{K}^* (дискретна сукупність матеріальних частинок) є багатокомпонентним твердим розчином. За термодинамічні компоненти цієї системи приймаємо взаємодіючі дискретні сукупності матеріальних частинок $\mathbf{K}_j^{*(0)}$, які утворюють основу тіла ($j = 0$), та домішкові частинки у двох виділених станах $j = 1, 2$. При розпаді речовини $\mathbf{K}_j^{*(0)}$ у стані $j = 1, 2$ утворюються частинки інших домішкових речовин $\mathbf{K}_j^{*(1)}$ і $\mathbf{K}_j^{*(N)}$ причому частинки $\mathbf{K}_j^{*(N)}$ вже не розпадаються (див. рис. 1). У свою чергу, частинки домішки $\mathbf{K}_j^{*(1)}$ розпадаються і утворюють частинки речовини $\mathbf{K}_j^{*(2)}$ і нерозпадні (нешкідливі) речовини, які віднесемо до $\mathbf{K}_j^{*(N)}$, і т. д., доки на $(N - 1)$ -му кроці не отримаємо тільки нерозпадні частинки домішкової речовини. Частинки домішкової речовини одного хімічного виду в межах виділеного фізично малого елемента тіла можуть знаходитись у різних фізичних станах і можуть характеризуватись, зокрема, різною рухливістю (коефіцієнтами дифузії). Кожній компоненті тіла (підсистемам частинок $\mathbf{K}_0^{*(0)}$, що утворюють скелет, а також частинкам розпадної домішкової речовини в різних станах $\mathbf{K}_j^{*(0)}$ і частинкам, які утворилися внаслідок розпаду $\mathbf{K}_j^{*(i)}$, $i = 1, \dots, N$, $j = 1, 2$, ставляться у відповідність континууми $\mathbf{K}_j^{(i)}$, $i = 0, \dots, N$, $j = 0, 1, 2$.

2. Балансові співвідношення. За вихідні співвідношення моделі приймемо балансові рівняння для мас кожної компоненти системи. Якщо зміна маси компоненти відбувається за рахунок масових потоків і внутрішніх джерел [5], то виконуються рівняння балансу маси компоненти у стані j на етапі розпаду i (компоненти ij):

$$\frac{\partial \rho_j^{(i)}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_j^{(i)} \mathbf{v}_j^{(i)}) + w_j^{(i)}, \quad i = 0, \dots, N, \quad j = 0, 1, 2, \quad (1)$$

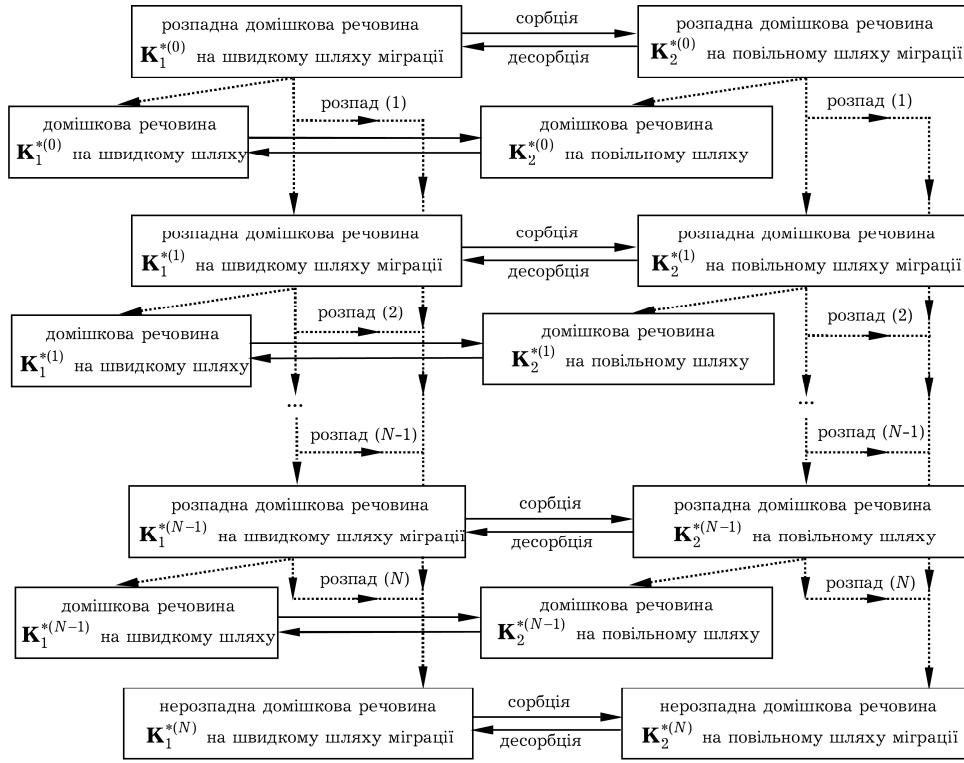


Рис. 1

де $\rho_j^{(i)}$ – густини компонент системи, $\mathbf{v}_j^{(i)}$ – швидкості руху матеріальних точок континуумів $\mathbf{K}_j^{(i)}$; ∇ – набла-оператор Гамільтона; $w_j^{(i)}$ – густина внутрішнього джерела (або стоку) компоненти; крапкою позначено скалярний добуток [3].

Оскільки приймаємо, що джерелом (стоком) маси компоненти можуть бути процеси сорбції-десорбції частинок і розпад домішкової речовини, то потужність виробництва маси $w_j^{(i)}$ у загальному випадку можемо подати у вигляді суми

$$w_j^{(i)} = \sum_{\substack{k=0 \\ k \neq j}}^2 \omega_{jk}^{(i)} + \bar{w}_j^{(i)}, \quad i = 0, \dots, N, \quad j = 0, 1, 2, \quad (2)$$

де $\omega_{jk}^{(i)}$ – потужність виробництва маси компоненти i у стані j у зв'язку з її переходом з континууму $\mathbf{K}_k^{(i)}$; $\bar{w}_j^{(i)}$ – потужність виробництва маси компоненти ij за рахунок розпаду частинок компоненти $i-1$, $i = 1, \dots, N$, $j = 1, 2$. Тоді

$$w_j^{(0)} = 0 \quad \forall j, \quad \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^N w_j^{(i)} = 0, \quad (3)$$

у тому числі

$$\omega_{jj}^{(i)} = 0 \quad \forall j, \quad \omega_{jk}^{(i)} = -\omega_{kj}^{(i)} \quad \forall i, j, k,$$

$$\sum_{j=0}^2 \sum_{k=0}^2 \omega_{jk}^{(i)} = 0 \quad \forall i.$$

Нехай значення $\rho = \sum_{i,j} \rho_j^{(i)}$ для густини тіла і швидкості \mathbf{v} , яка вводить рівнянням

$$\mathbf{v} = \sum_{j=0}^2 \sum_{i=0}^N \frac{\rho_j^{(i)} \mathbf{v}_j^{(i)}}{\rho}, \quad (4)$$

приписуються точкам континууму центрів мас \mathbf{K}_c . Підсумувавши рівняння (1) за всіма індексами i та j , з використанням виразів (2), (4) отримаємо

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho \sum_{j=0}^2 \sum_{i=0}^N \frac{\rho_j^{(i)} \mathbf{v}_j^{(i)}}{\rho} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v} - \mathbf{v} \cdot \nabla \rho. \quad (5)$$

Враховуючи, що повна похідна за часом $d/dt = \partial/\partial t + \mathbf{v} \cdot \nabla$, співвідношення (5) перепишемо у вигляді

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (6)$$

Запишемо рівняння балансу маси компоненти ij через повну похідну за часом:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_j^{(i)}}{dt} &= \mathbf{v} \cdot \nabla \rho_j^{(i)} - \nabla \cdot (\rho_j^{(i)} \mathbf{v}) + w_j^{(i)} = \\ &= \nabla \cdot (\rho_j^{(i)} \mathbf{v}) - \nabla \cdot (\rho_j^{(i)} \mathbf{v}) - \rho_j^{(i)} \nabla \cdot \mathbf{v} + w_j^{(i)}. \end{aligned}$$

Враховуючи, що $\rho_j^{(i)} = C_j^{(i)} \rho$, де $C_j^{(i)} = \rho_j^{(i)} / \rho$ – масові концентрації компонент, які задовольняють умову нормування

$$\sum_{j=0}^2 \sum_{i=0}^N C_j^{(i)} = 1, \quad (7)$$

одержимо

$$\frac{d\rho_j^{(i)}}{dt} + \rho_j^{(i)} \nabla \cdot \mathbf{v} = \rho \frac{dC_j^{(i)}}{dt} + C_j^{(i)} \frac{d\rho}{dt} + C_j^{(i)} \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = \rho \frac{dC_j^{(i)}}{dt},$$

оскільки виконується співвідношення (6). У результаті отримаємо рівняння балансу концентрації компоненти i у стані j :

$$\rho \frac{dC_j^{(i)}}{dt} = -\nabla \cdot \rho_j^{(i)} (\mathbf{v}_j^{(i)} - \mathbf{v}) + w_j^{(i)} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_j^{(i)} + w_j^{(i)}.$$

Величина $\mathbf{J}_j^{(i)} = \rho_j^{(i)} (\mathbf{v}_j^{(i)} - \mathbf{v})$ є дифузійним потоком компоненти ij , введеним відносно точок континууму \mathbf{K}_c .

Зазначимо, що, якщо використати умову нормування (7), то балансове рівняння (1) можемо записати у вигляді

$$\rho \frac{dC_j^{(i)}}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_j^{(i)} + w_j^{(i)}, \quad i = 0, \dots, N, \quad j = 1, 2, \quad (8)$$

$$C_0^{(0)} = 1 - \sum_{j=1}^2 \sum_{i=0}^N C_j^{(0)}. \quad (9)$$

3. Кінетичні рівняння та рівняння стану. Якщо маємо сукупність спряжених термодинамічних сил і відповідних термодинамічних потоків: $\mathbf{X}_j^{(i)} \div \mathbf{J}_j^{(i)}$, $X_k^{(i)} \div \omega_k^{(i)}$, то у цьому випадку лінійні кінетичні співвідношення мають вигляд

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_j^{(i)} &= \sum_{m=1}^2 \sum_{n=0}^N L_{jm}^{(in)} \mathbf{X}_m^{(n)}, & L_{jm}^{(in)} &= \left(\frac{\partial \mathbf{J}_j^{(i)}}{\partial \mathbf{X}_m^{(n)}} \right)_0, \\ \omega_k^{(i)} &= \sum_{m=1}^2 \sum_{\ell=1}^N \lambda_{km}^{(i\ell)} \mathbf{X}_m^{(\ell)}, & \lambda_{km}^{(i\ell)} &= \left(\frac{\partial \omega_k^{(i)}}{\partial \mathbf{X}_m^{(\ell)}} \right)_0,\end{aligned}\quad (10)$$

де $\mathbf{X}_j^{(i)}$ – векторні термодинамічні сили дифузії, спряжені до векторних потоків дифузії $\mathbf{J}_j^{(i)}$ [3]:

$$\mathbf{X}_j^{(i)} = -\nabla(\mu_j^{(i)} + \psi_j^{(i)}), \quad (11)$$

$\mathbf{X}_m^{(\ell)}$ – термодинамічні сили, спряжені до термодинамічних потоків $\omega_m^{(\ell)}$; $\mu_j^{(i)}$ – хімічний потенціал компоненти ij , $\psi_j^{(i)}$ – потенціальна енергія одиниці маси компоненти i у стані j . Оскільки $\psi_j^{(0)} = \psi_j^{(1)} = \dots = \psi_j^{(N)} = \psi$, то враховуючи умови (3), які задовольняють потужності виробництва маси $w_j^{(i)}$, отримаємо

$$\sum_{j=0}^2 \sum_{i=0}^N \psi_j^{(i)} w_j^{(i)} = \psi \sum_{j=0}^2 \sum_{i=0}^N w_j^{(i)} = 0.$$

Приймемо до уваги тільки процеси переходу домішкових частинок між двома шляхами міграції $\omega_{12}^{(i)}$, $i = 1, \dots, N$, тобто відмінними від нуля будуть потужності виробництва маси за рахунок процесів сорбції–десорбції $\omega_{12}^{(i)}$ і $\omega_{21}^{(i)}$. Крім цього, потужності виробництва маси $\bar{w}_j^{(i)}$ для компонент $i = 1, \dots, N$ підпорядковуються умовам

$$\begin{aligned}\bar{w}_j^{(i)} &= \bar{w}_j^{(i-1)} + \bar{w}_j^{(ii+1)} + \bar{w}_j^{(iN)}, & \bar{w}_j^{(11)} &= 0, \\ \bar{w}_j^{(i+1i)} &= -\bar{w}_j^{(ii+1)}, & i &= 1, \dots, N, \quad j = 1, 2, \\ \bar{w}_j^{(ii\pm\ell)} &= 0, \quad \ell \geq 2, & \bar{w}_j^{(ii)} &= 0 \quad \forall i, & \bar{w}_j^{(iN)} &= -\bar{w}_j^{(Ni)}, \\ \bar{w}_j^{(N)} &= \sum_{i=1}^{N-1} \bar{w}_j^{(Ni)} = -\sum_{i=1}^{N-1} \bar{w}_j^{(iN)}, & \bar{w}_j^{(i)} &= 0, \quad j = 0, \\ \bar{w}^{(i)} &= \bar{w}_1^{(i)} = \bar{w}_2^{(i)}, & i &= 1, \dots, N.\end{aligned}$$

Тоді маємо

$$\sum_{j=1}^2 \sum_{i=0}^N \mu_j^{(i)} w_j^{(i)} = \sum_{j=1}^2 \sum_{i=0}^N \mu_j^{(i)} \left[\sum_{k=1}^2 \omega_{jk}^{(i)} + \bar{w}_j^{(i)} \right]. \quad (12)$$

Перший доданок правої частини (12) перетворимо до вигляду

$$\sum_{j=1}^2 \sum_{i=0}^N \sum_{k=1}^2 \mu_j^{(i)} \omega_{jk}^{(i)} = -\sum_{i=1}^N (\mu_2^{(i)} - \mu_1^{(i)}) \omega_{12}^{(i)}.$$

Позначимо через $\omega_1^{(i)} = \omega_{12}^{(i)}$, $i = 1, \dots, N$, скалярні масові потоки, які характеризують масообмін частинок між станами, а через $X_1^{(i)}$ – скалярні термодинамічні сили, спряжені до відповідних масових потоків $\omega_j^{(i)}$:

$$X_1^{(i)} = \mu_2^{(i)} - \mu_1^{(i)}, \quad i = 0, \dots, N. \quad (13)$$

Другий доданок правої частини рівності (12) подамо так:

$$\sum_{i=0}^N \mu_j^{(i)} \bar{w}_j^{(i)} = - \sum_{i=1}^{N-1} (\mu_j^{(i+1)} - \mu_j^{(i)}) \bar{w}_j^{(ii+1)} - \sum_{i=1}^{N-1} (\mu_j^{(N)} - \mu_j^{(i)}) \bar{w}_j^{(iN)},$$

де скалярні масові потоки $\bar{w}_j^{(ik)}$, $\bar{w}_j^{(iN)}$, $i, k = 1, \dots, N-1$, які характеризують розпад частинок домішкової речовини, вважаємо відомими; $\bar{X}_j^{(i)} = \mu_j^{(i+1)} - \mu_j^{(i)}$, $\bar{X}_j^{(Ni)} = \mu_j^{(N)} - \mu_j^{(i)}$, $i = 1, \dots, N$, $j = 1, 2$, – скалярні величини, спряжені до відповідних масових потоків $\bar{w}_j^{(ik)}$, $\bar{w}_j^{(iN)}$ відповідно, які визначають супутнє тепловиділення в процесі розпаду.

Згідно з теоремою взаємності Онзагера [4], коефіцієнти $L_{jm}^{(in)}$, $\lambda_{km}^{(i\ell)}$ повинні задовольняти умови $L_{jm}^{(in)} = L_{mj}^{(ni)}$, $\lambda_{km}^{(i\ell)} = \lambda_{mk}^{(\ell i)}$, а внаслідок другого закону термодинаміки – такі обмеження:

$$L_{jj}^{(ii)}, \lambda_{kk}^{(ii)} \geq 0, \quad L_{jj}^{(ii)} L_{mm}^{(nn)} \geq \frac{1}{4} (L_{jm}^{(in)} + L_{mj}^{(ni)})^2, \quad \lambda_{kk}^{(ii)} \lambda_{mm}^{(\ell\ell)} \geq \frac{1}{4} (\lambda_{km}^{(i\ell)} + \lambda_{mk}^{(\ell i)})^2.$$

Лінійні рівняння стану мають вигляд

$$\mu_j^{(i)} = \mu_{j0}^{(i)} + \sum_{k=1} d_{jk}^{(i)} c_k^{(i)}. \quad (14)$$

Тут $\mu_{j0}^{(i)}$ – хімічний потенціал чистої речовини компоненти ij ; $d_j^{(i)} = \left(\frac{\partial \mu_j^{(i)}}{\partial c_j^{(i)}} \right)_0$

– матеріальні характеристики системи.

4. Ключові системи рівнянь моделі. За розв'язувальні функції виберемо відхилення концентрацій домішкових компонент $c_j^{(i)} = C_j^{(i)} - C_j^{(i)0}$ від значень концентрацій у початковому стані $C_j^{(i)0}$, який відповідає природному стану необмеженого тіла за відсутності зовнішніх впливів.

Якщо у кінетичні рівняння для термодинамічних потоків (10) підставити вирази для термодинамічних сил (11), (13), то отримаємо

$$\mathbf{J}_j^{(i)} = - \sum_{m=1}^2 \sum_{n=0}^N L_{jm}^{(in)} \nabla \mu_m^{(n)}, \quad \omega_k^{(i)} = \sum_{\ell=0}^N \lambda_{k1}^{(i\ell)} (\mu_2^{(\ell)} - \mu_1^{(\ell)}).$$

Хімічні потенціали виразимо через розв'язуючі функції за допомогою лінійних рівнянь стану (14). Прийmemo матеріальні характеристики тіла незалежними від координат і знайдемо

$$\mathbf{J}_j^{(i)} = - \sum_{m=1}^2 \sum_{n=0}^N L_{jm}^{(in)} d_m^{(n)} \nabla c_m^{(n)},$$

$$\omega_k^{(i)} = \sum_{\ell=0}^N \left[\bar{\lambda}_{k1}^{(i\ell)} c_1^{(\ell)} + \bar{\lambda}_{k2}^{(i\ell)} c_2^{(\ell)} + M_k^{(i\ell)} \right], \quad (15)$$

де $\bar{\lambda}_{k1}^{(i\ell)} = -\lambda_{k1}^{(i\ell)} d_1^{(\ell)}$, $\bar{\lambda}_{k2}^{(i\ell)} = (\lambda_{k1}^{(i\ell)} - \lambda_{k2}^{(i\ell)}) d_2^{(\ell)}$ – концентраційні коефіцієнти інтенсивності процесів переходу частинок з одного шляху міграції на інший, $M_k^{(i\ell)}$ – константи моделі:

$$M_k^{(i\ell)} = -\lambda_{k1}^{(i\ell)} \mu_{10}^{(\ell)} + (\lambda_{k1}^{(i\ell)} - \lambda_{k2}^{(i\ell)}) \mu_{20}^{(\ell)}.$$

Сума членів виразу (15) типу $\bar{\lambda}_{k1}^{(i\ell)} c_1^{(\ell)} + \bar{\lambda}_{k2}^{(i\ell)} c_2^{(\ell)} + M_k^{(i\ell)}$ описує виробництво маси компонента термодинамічної системи. Оскільки за припущенням (див. п. 1) зміна маси домішки може відбуватись за рахунок переходів домішкових частинок між різними станами і внаслідок розпаду частинок, то $M_k^{(i\ell)} \equiv 0$.

Якщо у співвідношення (8) балансу концентрації компонент підставити вирази для термодинамічних потоків домішки з формул (15), то отримаємо рівняння гетеродифузії у такому вигляді

– для $i = 0$:

$$\begin{aligned} \rho \frac{dc_1^{(0)}}{dt} &= \nabla \cdot \left[\sum_{m=1}^2 \sum_{n=0}^N D_{1m}^{(0n)} \nabla c_m^{(n)} \right] + \\ &+ \sum_{\ell=0}^N \left[\bar{\lambda}_{11}^{(0\ell)} c_1^{(\ell)} + \bar{\lambda}_{12}^{(0\ell)} c_2^{(\ell)} \right] - \tilde{\lambda}_1^{(1)} c_1^{(0)} - \tilde{\lambda}_1^{(0N)} c_1^{(0)}, \\ \rho \frac{dc_2^{(0)}}{dt} &= -\nabla \cdot \left[\sum_{m=1}^2 \sum_{n=0}^N D_{2m}^{(0n)} \nabla c_m^{(n)} \right] - \sum_{\ell=0}^N \left[\bar{\lambda}_{11}^{(0\ell)} c_1^{(\ell)} + \bar{\lambda}_{12}^{(0\ell)} c_2^{(\ell)} \right] + \\ &+ \sum_{\ell=0}^N \left[\bar{\lambda}_{21}^{(0\ell)} c_1^{(\ell)} + \bar{\lambda}_{22}^{(0\ell)} c_2^{(\ell)} \right] - \tilde{\lambda}_2^{(1)} c_2^{(0)} - \tilde{\lambda}_2^{(0N)} c_2^{(0)}; \end{aligned}$$

– для $i = 1, \dots, N-1$:

$$\begin{aligned} \rho \frac{dc_1^{(i)}}{dt} &= \nabla \cdot \left[\sum_{m=1}^2 \sum_{n=0}^N D_{1m}^{(in)} \nabla c_m^{(n)} \right] + \sum_{\ell=0}^N \left[\bar{\lambda}_{11}^{(i\ell)} c_1^{(\ell)} + \bar{\lambda}_{12}^{(i\ell)} c_2^{(\ell)} \right] + \\ &+ \tilde{\lambda}_1^{(i-1)} c_1^{(i-1)} - \tilde{\lambda}_1^{(i+1)} c_1^{(i)} - \tilde{\lambda}_1^{(iN)} c_1^{(i)}, \\ \rho \frac{dc_2^{(i)}}{dt} &= -\nabla \cdot \left[\sum_{m=1}^2 \sum_{n=0}^N D_{2m}^{(in)} \nabla c_m^{(n)} \right] - \sum_{\ell=0}^N \left[\bar{\lambda}_{11}^{(i\ell)} c_1^{(\ell)} + \bar{\lambda}_{12}^{(i\ell)} c_2^{(\ell)} \right] + \\ &+ \sum_{\ell=0}^N \left[\bar{\lambda}_{21}^{(i\ell)} c_1^{(\ell)} + \bar{\lambda}_{22}^{(i\ell)} c_2^{(\ell)} \right] + \tilde{\lambda}_2^{(i-1)} c_2^{(i-1)} - \tilde{\lambda}_2^{(i+1)} c_2^{(i)} - \tilde{\lambda}_2^{(iN)} c_2^{(i)}; \end{aligned}$$

– для $i = N$:

$$\begin{aligned} \rho \frac{dc_1^{(N)}}{dt} &= \nabla \cdot \left[\sum_{m=1}^2 \sum_{n=0}^N D_{1m}^{(Nn)} \nabla c_m^{(n)} \right] + \\ &+ \sum_{\ell=0}^N \left[\bar{\lambda}_{11}^{(N\ell)} c_1^{(\ell)} + \bar{\lambda}_{12}^{(N\ell)} c_2^{(\ell)} \right] + \sum_{i=0}^{N-1} \tilde{\lambda}_1^{(iN)} c_1^{(i)}, \\ \rho \frac{dc_2^{(N)}}{dt} &= -\nabla \cdot \left[\sum_{m=1}^2 \sum_{n=0}^N D_{2m}^{(Nn)} \nabla c_m^{(n)} \right] - \sum_{\ell=0}^N \left[\bar{\lambda}_{11}^{(N\ell)} c_1^{(\ell)} + \bar{\lambda}_{12}^{(N\ell)} c_2^{(\ell)} \right] + \\ &+ \sum_{\ell=0}^N \left[\bar{\lambda}_{21}^{(N\ell)} c_1^{(\ell)} + \bar{\lambda}_{22}^{(N\ell)} c_2^{(\ell)} \right] + \sum_{i=0}^{N-1} \tilde{\lambda}_2^{(iN)} c_2^{(i)}. \end{aligned} \quad (16)$$

Тут $D_{jm}^{(in)} = L_{jm}^{(in)} d_m^{(n)}$ – кінетичні коефіцієнти дифузії; $\tilde{\lambda}_j^{(i-1)}$, $\tilde{\lambda}_j^{(i+1)}$, $\tilde{\lambda}_j^{(iN)}$ – сталі, які визначають процес розпаду.

Тепер врахуємо, що домішкова речовина одного хімічного сорту розпадається однаково в різних станах (рис. 1), тобто $\tilde{\lambda}^{(i)} = \tilde{\lambda}_j^{(i)}$, $\tilde{\lambda}^{(i+1)} = \tilde{\lambda}_j^{(i+1)}$, $\tilde{\lambda}^{(iN)} = \tilde{\lambda}_j^{(iN)}$. Також врахуємо тільки процеси дифузії та сорбції-десорбції частинок одного хімічного виду. Крім цього, приймемо, що хімічні реакції, які призвели до розпаду речовини, є незворотними, а також приймемо незалежність коефіцієнтів моделі від координат і знехтуємо конвективну складову. Тоді ключова модель гетеродифузії двома шляхами за каскадного розпаду мігруючих речовин (16) набуває такого вигляду

– для $i = 0$:

$$\frac{\partial c_1^{(0)}}{\partial t} = \bar{D}_{11}^{(0)} \Delta c_1^{(0)} + \bar{D}_{12}^{(0)} \Delta c_2^{(0)} - \bar{k}_1^{(0)} c_1^{(0)} + \bar{k}_2^{(0)} c_2^{(0)} - \tilde{\lambda}_1^{(1)} c_1^{(0)} - \tilde{\lambda}_1^{(0N)} c_1^{(0)},$$

$$\frac{\partial c_2^{(0)}}{\partial t} = \bar{D}_{21}^{(0)} \Delta c_1^{(0)} + \bar{D}_{22}^{(0)} \Delta c_2^{(0)} + \bar{k}_1^{(0)} c_1^{(0)} - \bar{k}_2^{(0)} c_2^{(0)} - \tilde{\lambda}_2^{(1)} c_2^{(0)} - \tilde{\lambda}_2^{(0N)} c_2^{(0)};$$

– для $i = 1, \dots, N-1$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1^{(i)}}{\partial t} = & \bar{D}_{11}^{(i)} \Delta c_1^{(i)} + \bar{D}_{12}^{(i)} \Delta c_2^{(i)} - \bar{k}_1^{(i)} c_1^{(i)} + \\ & + \bar{k}_2^{(i)} c_2^{(i)} + \tilde{\lambda}_1^{(i-1)} c_1^{(i-1)} - \tilde{\lambda}_1^{(i+1)} c_1^{(i)} - \tilde{\lambda}_1^{(iN)} c_1^{(i)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_2^{(i)}}{\partial t} = & \bar{D}_{21}^{(i)} \Delta c_1^{(i)} + \bar{D}_{22}^{(i)} \Delta c_2^{(i)} + \bar{k}_1^{(i)} c_1^{(i)} - \\ & - \bar{k}_2^{(i)} c_2^{(i)} + \tilde{\lambda}_2^{(i-1)} c_2^{(i-1)} - \tilde{\lambda}_2^{(i+1)} c_2^{(i)} - \tilde{\lambda}_2^{(iN)} c_2^{(i)}; \end{aligned}$$

– для $i = N$:

$$\frac{\partial c_1^{(N)}}{\partial t} = \bar{D}_{11}^{(N)} \Delta c_1^{(N)} + \bar{D}_{12}^{(N)} \Delta c_2^{(N)} - \bar{k}_1^{(N)} c_1^{(N)} + \bar{k}_2^{(N)} c_2^{(N)} + \sum_{i=0}^{N-1} \tilde{\lambda}_1^{(iN)} c_1^{(i)},$$

$$\frac{\partial c_2^{(N)}}{\partial t} = \bar{D}_{21}^{(N)} \Delta c_1^{(N)} + \bar{D}_{22}^{(N)} \Delta c_2^{(N)} + \bar{k}_1^{(N)} c_1^{(N)} - \bar{k}_2^{(N)} c_2^{(N)} + \sum_{i=0}^{N-1} \tilde{\lambda}_2^{(iN)} c_2^{(i)}. \quad (17)$$

Тут $\bar{D}_{jm}^{(i)} = \frac{D_{jm}^{(ii)}}{\rho}$, $j, m = 1, 2$, $i = 0, \dots, N$, – коефіцієнти дифузії; $\bar{k}_1^{(i)} = \frac{-\lambda_{12}^{(ii)}}{\rho}$,

$\bar{k}_2^{(i)} = \frac{\lambda_{21}^{(ii)}}{\rho}$ – коефіцієнти інтенсивності процесів переходу частинок між

станами. Системи рівнянь гетеродифузії (17) потрібно доповнити рівнянням для знаходження концентрації частинок матеріалу тіла (8) і рівнянням нерозривності (6).

Висновки. Таким чином, побудовано математичну модель для опису процесів масоперенесення двома шляхами домішкових речовин за їх каскадного розпаду, коли концентрація частинок на певному кроці розпаду є джерелом маси розпадної речовини, яка дифундує, на наступному кроці. Для конкретної схеми каскадного розпаду сформульовано балансові співвідношення маси компонент системи, отримано лінійні рівняння стану та кінетичні співвідношення. Встановлено умови, яким підпорядковуються потужності виробництва маси для компонент системи. Отримано ключові системи рівнянь моделі гетеродифузії двома шляхами за каскадного розпаду мігруючих частинок за урахування тільки процесів дифузії та сорбції-десорбції частинок одного хімічного виду і припущення, що хімічні реакції, які призвели до розпаду речовини, є незворотними.

1. Бурак Я. И., Галапац Б. П., Чапля Е. Я. Деформация электропроводных тел с учетом гетеродиффузии заряженных примесных частиц // Физ.-хим. мех. материалов. – 1980. – № 5. – С. 8–14.

Te same: Burak Ya. I., Galapats B. P., Chaplya E. Ya. Deformation of electrically conducting solids taking into consideration heterodiffusion of charged impurity particles // Soviet Mater. Sci. – 1981. – **16**, No. 5. – P. 395–400.
<https://doi.org/10.1007/BF00724467>.

2. Бурак Я. И., Галапац Б. П., Чапля Е. Я. Исходные уравнения процесса деформации электропроводных твердых растворов с учетом различных путей диффузии примесных частиц // Мат. методы и физ.-мех. поля. – 1980. – Вып. 11. – С. 60–66.
3. Бурак Я. Й., Чапля Е. Я., Чернуха О. Ю. Континуально-термодинамічні моделі механіки твердих розчинів. – Київ: Наук. думка, 2006. – 272 с.

4. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. – Москва: Мир, 1964. – 456 с.
5. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. – Москва: Мир, 1975. – 304 с.
6. Жилляев А. П., Пшеничнюк А. И. Сверхпластичность и границы зерен в ультрамелкозернистых материалах. – Москва: Физматлит, 2008. – 320 с.
7. Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз. – Москва: Машиностроение, 1991. – 448 с.
8. Колобашкин В. М., Рубцов П. М., Ружанский П. А., Сидоренко В. Д. Радиационные характеристики облученного ядерного топлива. Справочник. – Москва: Энергоатомиздат, 1983. – 384 с.
9. Середина В. П. Загрязнение почв. – Томск: Изд. дом Томск. гос. ун-та, 2015. – 346 с.
10. Углов В. В. Радиационные процессы и явления в твердых телах. – Минск: Выш. шк., 2016. – 188 с.
11. Чапля Є. Я., Чернуха О. Ю. Фізико-математичне моделювання гетеродифузного масопереносу. – Львів: Сполом, 2003. – 128 с.
12. Achter M. R., Smoluchowski R. Diffusion in grain boundaries and their structure // J. Appl. Phys. – 1951. – 22, No. 10. – P. 1260–1264.
13. Aifantis E. C., Hill J. M. On the theory of diffusion in media with double diffusivity. I. Basic mathematical results// Quart. J. Mech. Appl. Math. – 1980. – 33, No. 1. – P. 1–21. – <https://doi.org/10.1093/qjmam/33.1.1>.
14. Balluffi R. W. Grain boundary diffusion mechanisms in metals // In: Diffusion in crystalline solids / Eds. G. E. Murch, A. S. Nowick. – New York: Acad. Press, 1984. – P. 319–377.
15. Fisher J. C. Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion // J. Appl. Phys. – 1951. – 22, No. 1. – P. 74–77.
16. Interatomic potentials and simulation of lattice defects / Eds. P. C. Gehlen, J. R. Beeler (Jr.), R. I. Jaffee. – New York: Plenum Press, 1972. – xx+782 p.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ ГЕТЕРОДИФФУЗИИ ДВУМЯ ПУТЯМИ ПРИ КАСКАДНОМ РАСПАДЕ МИГРИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ

Построена математическая модель процессов массопереноса примесных веществ с учетом локальной структуры среды и каскадного распада примесных частиц, мигрирующих двумя путями. Для конкретной схемы каскадного распада сформулированы балансовые соотношения массы компонент системы, получены линейные уравнения состояния и кинетические соотношения. Установлены условия, которым подчиняются мощности производства массы для компонент системы. Получены ключевые системы уравнений модели гетеродиффузии двумя путями при каскадном распаде мигрирующих частиц, когда источником массы на следующем шаге каскада является распад вещества на текущем этапе.

Ключевые слова: гетеродиффузия, неразветвленный каскадный распад, источник массы, ключевая система уравнений модели.

MATHEMATICAL MODEL OF PROCESSES OF HETERODIFFUSION IN TWO WAYS AT CASCADE DECAY OF MIGRATING PARTICLES

The mathematical model of mass transfer processes with regard for local structure of medium and cascade decay of admixture particles migrating in two ways is constructed. For the specific scheme of cascade decay, the mass balance relations for the system components are formulated as well as the linear state equations and kinetic relationships are obtained. The conditions for the capacity of mass productions for the system components are established. The key systems of equations are obtained for the model of heterodiffusion in two ways at cascade decay of migrating particles when decay of substance in the current state is a mass source in the next step.

Key words: heterodiffusion, unramified cascade decay, mass source, key system of equations of model.

¹ Центр мат. моделювання
Ін-ту прикл. проблем механіки і математики
ім. Я. С. Підстригача НАН України, Львів,

Одержано
21.04.18

² Нац. ун-т «Львів. політехніка», Львів