

P O L S K I E T O W A R Z Y S T W O  
M E C H A N I K I T E O R E T Y C Z N E J I S T O S O W A N E J

M E C H A N I K A  
T E O R E T Y C Z N A  
I S T O S O W A N A

TOM 13 · ZESZYT 2

WARSZAWA 1975

P A Ń S T W O W E W Y D A W N I C T W O N A U K O W E

## TERMODYFUZJA W CIELE STAŁYM\*)

WITOLD NOWACKI (WARSZAWA)

### 1. Wprowadzenie

Istnieją liczne przykłady wnikania cieczy i gazów do ciała stałego. Przyczyny te wywołują odkształcenie ciała, jego pęcznienie i skurcz. I tak, wodór wnikający pod ciśnieniem do stali wywołuje jej znaczną deformację. Cienkie blaszki, do których wnika wodór wyginają się, cienkie płytki doznają zwichrzenia.

Równie brzemienny w skutki jest wpływ ogrzania ciała w procesie dyfuzyjnym. Wiemy z doświadczenia, jak zmienia się rozkład wilgotności w ośrodku porowatym wskutek zmiany pola temperatury. Do przyspieszenia wydzielania się gazu z metalu stosuje się podgrzanie ciała, a takie procesy, jak nawęglanie czy odwęglanie stali następują w obecności zmiennego pola temperatury.

Istniała potrzeba stworzenia jednolitej teorii obejmującej wzajemne oddziaływanie procesu dyfuzyjnego charakteryzowanego koncentracją względnie potencjałem chemicznym, procesu termicznego charakteryzowanego polem temperatury oraz procesu deformacji ciała opisanego przez wektor przemieszczenia i stan naprężenia.

Taką teorię dla układów dwuskładnikowych (dla stałych roztworów) opracował PODSTRIGACZ w 1961 r. [1]. Następnie teorię tę uogólnił na układy wieloskładnikowe. Wraz ze swymi współpracownikami rozwiązał szereg zagadnień szczegółowych, przeważnie jednowymiarowych [9, ÷ 10], dotyczących termodyfuzji w stałych roztworach.

Celem niniejszego opracowania problemowo-przeglądowego jest wprowadzenie do tego nowego działu mechaniki ciała stałego, leżącego na pograniczu teorii sprężystości i chemii fizycznej.

Podając w ogólnych zarysach teorię PODSTRIGACZA, dodaję do niej szereg uzupełnień natury termodynamicznej (nierówności termodynamiczne) oraz szereg twierdzeń ogólnych.

### 2. Najprostszy model dyfuzji

Rozpatrzmy najprostszy model procesu dyfuzji, opisany fenomenologicznym związkiem Ficka. Później dopiero uogólnimy go, wykorzystując prawa termodynamiki procesów nieodwracalnych.

Poniżej rozpatrywać będziemy układ dwuskładnikowy, złożony z jednego ruchliwego i drugiego nieruchliwego składnika. Jako model służyć nam może gaz rozpuszczony w metalu lub ciecz w porowatym szkielecie sprężystym. W naszych rozważaniach rolę

\*) Referat generalny wygłoszony na Konferencji «Mechanika Ciała Stałego» w Krynicy, sierpień 1974 r.

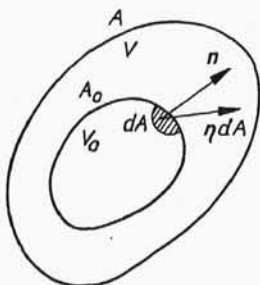
układu odniesienia dla przepływów dyfuzyjnych spełniać będzie siatka krystaliczna nieruchomego składnika.

Rozpatrzmy ciało  $B$  o objętości  $V$ , ograniczone powierzchnią  $A$ . W ciele tym zachodzi proces dyfuzyjny, polegający na wyrównywaniu się stężeń w ramach jednej fazy.

Wydzielmy z ciała  $B$  dowolne podciało  $B_0$  o objętości  $V_0$ , ograniczone powierzchnią  $A_0$  (rys. 1). Dla  $B_0$  sporządzimy bilans przepływu materii, otrzymując równanie globalne

$$(2.1) \quad \int_{A_0} \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{n} dA = \int_{V_0} \left( -\frac{\partial c}{\partial t} + \sigma \right) dV.$$

Przez  $\boldsymbol{\eta}$  oznaczamy wektor przepływu dyfuzyjnego (o wymiarze  $\text{kg}/\text{cm}^2 \text{ sek}$ ), przez  $\mathbf{n}$  wektor normalnej do powierzchni  $A_0$ . Dalej przez  $c$  oznaczamy koncentrację, rozumianą jako ilość substancji na element objętościowy ( $\text{kg}/\text{cm}^3$ ). Wreszcie przez  $\sigma$  oznaczamy intensywność źródła masy, ilość masy wytwarzanej w jednostce objętości i jednostce czasu (wymiar  $\text{kg}/\text{cm}^3 \text{ sek}$ ).



Rys. 1

Stosując do całki powierzchniowej w (2.1) przekształcenie Gaussa, mamy

$$(2.2) \quad \int_{V_0} \left( \frac{\partial c}{\partial t} + \text{div} \boldsymbol{\eta} - \sigma \right) dV = 0.$$

Ze względu na założoną dowolność podobszaru, otrzymujemy z (2.2) równanie lokalne

$$(2.3) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div} \boldsymbol{\eta} + \sigma.$$

Równanie (2.3) przedstawia podstawowe prawo dyfuzji.

Z badań doświadczalnych wynika, że przepływ dyfuzyjny jest proporcjonalny do gradientu koncentracji, a współczynnikiem proporcjonalności jest pewna (na ogół stała) wielkość zwana współczynnikiem dyfuzji

$$(2.4) \quad \boldsymbol{\eta} = -D \text{grad} c.$$

Związek ten jest słuszny dla ciała izotropowego. Występująca tu wielkość  $D$  ma wymiar  $\text{cm}^2/\text{sek}$ ; jest zatem niezależna od jednostki, w której mierzy się ilość substancji. Znak minus w związku (2.4) pochodzi stąd, że dyfuzja przebiega w kierunku przeciwnym do wzrostu koncentracji. Prawo fenomenologiczne (2.4) nazywamy prawem Ficka.

Eliminując  $\eta$  z równań (2.3) i (2.4) dochodzimy do podstawowego równania dyfuzji

$$(2.5) \quad D\nabla^2 c - \frac{\partial c}{\partial t} = -\sigma(\mathbf{x}, t) \quad \text{na } V \times [0, \infty].$$

Do równania dyfuzji należy dodać warunek brzegowy i początkowy.

Założmy, że mamy do czynienia z mieszanymi warunkami brzegowymi. Niech na  $A_1$  określona będzie koncentracja  $f(\mathbf{x}, t)$ , na  $A_2$  — przepływ masy  $h(\mathbf{x}, t)$ . Tutaj  $A = A_1 \cup A_2$ ,  $A_1 \cap A_2 = \emptyset$ .

Mamy zatem

$$(2.6) \quad c(\mathbf{x}, t) = f(\mathbf{x}, t) \quad \text{na } A_1 \times [0, \infty]; \quad -D \frac{\partial c(\mathbf{x}, t)}{\partial n} = h(\mathbf{x}, t) \quad \text{na } A_2 \times [0, \infty].$$

Warunek początkowy podaje rozkład stężenia w chwili  $t = 0$

$$(2.7) \quad c(\mathbf{x}, 0) = g(\mathbf{x}), \quad \mathbf{x} \in V.$$

Funkcje  $f, h, g$  są danymi funkcjami.

Równanie (2.5) opisujące proces dyfuzji nie zawiera członu związanego z deformacją ciała. Jest to poważny mankament; doświadczenie bowiem uczy, że czynniki mechaniczne (np. drgania) mają wpływ na proces dyfuzyjny.

Nietrudno nam będzie w tej przybliżonej teorii ująć proces odwrotny, oddziaływanie dyfuzji na deformację ciała.

Proces dyfuzji, podobnie jak wzrost temperatury, wywołuje w ciele trwałe odkształcenia  $\varepsilon_{ij}^0$ . Całkowite odkształcenie ciała składa się z dwu części, z dystorsji  $\varepsilon_{ij}^0$  oraz z odkształceń sprężystych  $\varepsilon'_{ij}$ :

$$(2.8) \quad \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^0 + \varepsilon'_{ij}.$$

Z drugiej strony, odkształcenia sprężyste są funkcjami liniowymi naprężeń

$$(2.9) \quad \varepsilon'_{ij} = 2\mu' \sigma_{ij} + \lambda' \delta_{ij} \sigma_{kk}.$$

Tutaj

$$2\mu' = \frac{1}{2\mu}, \quad \lambda' = -\frac{\lambda}{2\mu(3\lambda + 2\mu)},$$

a  $\mu, \lambda$  są stałymi Lamégo. Wstawmy (2.9) do (2.8) i rozwiążmy te równania względem naprężeń. Otrzymamy związki konstytutywne

$$(2.10) \quad \sigma_{ij} = 2\mu(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^0) + \lambda(\varepsilon_{kk} - \varepsilon_{kk}^0) \delta_{ij}.$$

Odształcenia trwałe, spowodowane procesem dyfuzyjnym tworzą tensor symetryczny

$$(2.11) \quad \varepsilon_{ij}^0 = \alpha_c \delta_{ij} c.$$

Jest to własność fizyczna ciała izotropowego. Wskazuje ona, że element objętościowy (na ściankach którego jest  $\sigma_{ij} = 0$ ) może zmieniać w trakcie dyfuzji jedynie objętość, a nie postać. Wielkość  $\alpha_c$  jest współczynnikiem dyfuzyjnej rozszerzalności liniowej.

Wstawiając (2.11) do (2.10), mamy

$$(2.12) \quad \sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + (\lambda\varepsilon_{kk} - \gamma_c c) \delta_{ij},$$

gdzie

$$\gamma_c = (3\lambda + 2\mu)\alpha_c.$$

Zauważmy analogię związków (2.12) z równaniami Duhamela–Neumanna dla termosprężystości.

Jeśli związki konstytutywne (2.12) wstawić do równań ruchu

$$(2.13) \quad \sigma_{ji,j} - \rho \ddot{u}_i(\mathbf{x}, t) = 0 \quad \text{na } V \times [0, \infty],$$

i wykorzystując definicję tensora odkształcenia

$$(2.14) \quad \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i}),$$

gdzie  $\mathbf{u}$  jest wektorem przemieszczenia, to w rezultacie otrzymamy układ równań przemieszczeniowych teorii sprężystości z członem dyfuzyjnym

$$(2.15) \quad \mu \nabla^2 \mathbf{u} + (\lambda + \mu) \text{grad div } \mathbf{u} = \rho \ddot{\mathbf{u}} + \gamma_c \text{grad } c.$$

Dodając równanie dyfuzji

$$(2.16) \quad \left( \nabla^2 - \frac{1}{D} \partial_t \right) c + \frac{1}{D} \sigma(\mathbf{x}, t) = 0,$$

otrzymujemy komplet równań niesprężonej dyfuzji w ciele odkształcalnym.

Droga rozwiązania jest tu następująca. Rozwiązujemy równanie dyfuzji (2.16) przy danym warunku brzegowym i początkowym, a znaną już funkcję  $c$  wstawiamy do prawej strony równań przemieszczeniowych (2.15). Rozwiązanie układu równań (2.15) prowadzi do przemieszczeń  $\mathbf{u}$ , odkształceń  $\varepsilon_{ij}$  i naprężeń  $\sigma_{ij}$ .

Układ równań (2.15), (2.16) stanowi pełną analogię do równań teorii naprężeń cieplnych (niesprężona termosprężystość). Dodać należy jednak, że w zagadnieniach dyfuzji w ciele stałym przeważa inny typ warunków. Na ogół warunek początkowy jest niejednorodny, gdyż zazwyczaj interesuje nas zmiana rozkładu koncentracji (danego dla  $t = 0$ ) dla kolejnych  $t > 0$  i to przy jednorodnym warunku brzegowym. Ponadto w chwili  $t = 0$  rozkład koncentracji zazwyczaj wyraża się funkcjami ze skończonymi nieciągłościami (skokami).

Dla układu równań (2.15) i (2.16) można podać szereg twierdzeń ogólnych. W postaci swej są one analogiczne do wyprowadzonych w ramach teorii naprężeń cieplnych [11].

Poniżej podamy jedynie dwa twierdzenia. Pierwsze wynika z przemnożenia przez  $c$  równania (2.16) i scałkowania po obszarze. Otrzymamy tu równanie

$$(2.17) \quad \frac{d\mathcal{A}}{dt} + \chi_c = D \int_A c \frac{\partial c}{\partial n} dA + \int_V \sigma c dV.$$

Tutaj

$$\mathcal{A} = \frac{1}{2} \int_V c^2 dV, \quad \chi_c = D \int_V (c_{,i})^2 dV.$$

Równanie (2.17) można interpretować jako równanie energetyczne, gdzie  $\mathcal{A}$  jest potencjałem dyfuzyjnym, a  $\chi_c$  — funkcją dyfuzyjnej dysypacji. Równanie (2.17) służy między innymi do udowodnienia twierdzenia o jednoznaczności rozwiązań równania parabolicznego (2.16).

Rozpatrzmy twierdzenie o wzajemności prac. Niech dane będą dwa układy przyczyn i skutków. Do przyczyn zaliczymy działanie źródeł masy oraz działanie wywołane przez warunki brzegowe i początkowe. Drugi układ przyczyn i skutków wyróżniamy «primami».

Twierdzenie o wzajemności prac ma tu postać

$$(2.18) \quad \int_V \sigma^* c' dV + \int_V g c' dV + D \int_A c'^* \frac{\partial c}{\partial n} dA = \int_V \sigma'^* c dV + \int_V g' c dV + D \int_A c^* \frac{\partial c'}{\partial n} dA.$$

Wprowadziliśmy tu oznaczenia splotowe

$$\sigma^* c' = \int_0^t \sigma(\mathbf{x}, t - \tau) c'(\mathbf{x}, \tau) d\tau = \int_0^t \sigma(\mathbf{x}, \tau) c'(\mathbf{x}, t - \tau) d\tau.$$

Równanie (2.18) posłużyć może do skonstruowania rozwiązań równania (2.16) przy pomocy funkcji Greena.

### 3. Podstawy termodynamiczne dyfuzji w ciele stałym

Wyprowadzimy obecnie podstawowe związki termodyfuzji opierając się na prawach termodynamiki procesów nieodwracalnych.

Pierwsze prawo termodynamiki ma postać

$$(3.1) \quad \frac{d}{dt} (\mathcal{K} + \mathcal{U}) = \mathcal{L} + \frac{dQ}{dt}.$$

Tutaj  $\mathcal{U}$  jest energią wewnętrzną,  $\mathcal{K}$  — energią kinetyczną,  $\mathcal{L}$  — mocą sił zewnętrznych, a  $\frac{dQ}{dt}$  — ciepłem absorbowanym przez ciało.

Prawo to przedstawimy w postaci

$$(3.2) \quad \frac{d}{dt} \int_V (U + \rho v_i v_i) dV = \int_V X_i v_i dV + \int_A p_i v_i dA - \int_V q_{i,i} dV, \quad u_i = v_i.$$

Tutaj  $U$  jest energią wewnętrzną odniesioną do jednostki objętości,  $X_i$  jest składową siły masowej,  $p_i = \sigma_{ji} n_j$  jest składową siły powierzchniowej, a  $q_i$  jest składową wektora przepływu ciepła.

Prawo zachowania energii (3.2) prowadzi, przy wykorzystaniu równań ruchu

$$(3.3) \quad \sigma_{ji,j} + X_i = \rho \ddot{u}_i$$

i przekształcenia Gaussa–Ostrogradzkiego, do prawa lokalnego

$$(3.4) \quad \dot{U} = \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij} - q_{i,i}.$$

Zasada zachowania energii dla materiałów rzeczywistych jest ograniczona przez drugie prawo termodynamiki

$$(3.5) \quad T \dot{S} = -q_{i,i} - \dot{\mathcal{M}} \dot{c}.$$

Tutaj  $T$  jest temperaturą bezwzględną w punkcie  $\mathbf{x}$  i chwili  $t$ ,  $S$  jest entropią odniesioną do jednostki objętości,  $\mathcal{M}$  — potencjałem chemicznym.

Temperaturę  $T$  traktujemy jako temperaturę średnią ciała stałego i materii dyfundującej.

Eliminując człon  $q_{i,i}$  z równań (3.4) i (3.5), otrzymamy równanie

$$(3.6) \quad \dot{U} = \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij} + T \dot{S} + \mathcal{M} \dot{c}.$$

Ponieważ różniczka energii wewnętrznej jest różniczką zupełną, to

$$(3.7) \quad \dot{U} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \dot{\varepsilon}_{ij} + \frac{\partial U}{\partial S} \dot{S} + \frac{\partial U}{\partial c} \dot{c}.$$

Z porównania (3.6) i (3.7) wynikają związki:

$$(3.8) \quad \sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}}, \quad T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad \mathcal{M} = \frac{\partial U}{\partial c}.$$

Przyjmijmy energię wewnętrzną  $U(\varepsilon_{ij}, S, c)$  w postaci

$$(3.9) \quad U(\varepsilon_{ij}, S, c) = \mu \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{\lambda}{2} \varepsilon_{kk}^2 - \nu_s S \varepsilon_{kk} - \nu_c c \varepsilon_{kk} + \frac{m}{2} S^2 + \frac{\alpha}{2} c^2 - \delta c S.$$

Wykorzystując związki (3.8) dochodzimy do następujących związków konstytutywnych:

$$(3.10) \quad \sigma_{ij} = 2\mu \varepsilon_{ij} + (\lambda \varepsilon_{kk} - \nu_s S - \nu_c c) \delta_{ij},$$

$$(3.11) \quad \theta = -\nu_s \varepsilon_{kk} + mS - \delta c,$$

$$(3.12) \quad \mathcal{M} = -\nu_c \varepsilon_{kk} - \delta S + \alpha c, \quad \theta = T - T_0.$$

Postać energii wewnętrznej (3.9) oraz związki konstytutywne (3.10)–(3.12) posłużą nam do wyprowadzenia nierówności termodynamicznych w punkcie 6.

W dalszych rozważaniach wygodniej będzie korzystać z innej funkcji stanu, z energii swobodnej  $F = U - ST$ . Mamy zatem

$$(3.13') \quad \dot{F} = \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij} - T \dot{S} + \mathcal{M} \dot{c}.$$

Przyjmując następujące rozwinięcie funkcji  $F(\varepsilon_{ij}, \theta, c)$  w szereg Taylora w otoczeniu stanu naturalnego ( $\varepsilon_{ij} = 0$ ,  $T = T_0$ ,  $c = 0$ )

$$(3.13'') \quad F(\varepsilon_{ij}, \theta, c) = \mu \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{\lambda}{2} \varepsilon_{kk} \varepsilon_{nn} - \gamma_s \varepsilon_{kk} \theta - \gamma_c \varepsilon_{kk} c + \frac{a}{2} c^2 - \frac{n}{2} \theta^2 - dc \theta.$$

Zważywszy na (3.13'') mamy

$$(3.14) \quad \sigma_{ij} = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}} = 2\mu \varepsilon_{ij} + (\lambda \varepsilon_{kk} - \gamma_s \theta - \gamma_c c) \delta_{ij},$$

$$(3.15) \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \gamma_s \varepsilon_{kk} + n\theta + dc,$$

$$(3.16) \quad \mathcal{M} = \frac{\partial F}{\partial c} = -\gamma_c \varepsilon_{kk} - d\theta + ac.$$

Wróćmy do bilansu entropii. Zważywszy na prawo zachowania masy (przy  $\sigma = 0$ ) mamy

$$(3.17) \quad T \dot{S} = -q_{i,i} + \mathcal{M} \eta_{i,i}.$$

Związkowi temu możemy nadać postać

$$(3.18) \quad \dot{S} = -\left(\frac{q_i}{T}\right)_{,i} + \left(\frac{\mathcal{M} \eta_i}{T}\right)_{,i} + \Omega,$$

gdzie

$$(3.19) \quad \Omega = - \left( \frac{q_t T_{,t}}{T^2} + \eta_{,t} \left( \frac{\mathcal{M}}{T} \right)_{,t} \right) > 0.$$

Równanie (3.18) przedstawia lokalny przyrost entropii w czasie, przy czym dwa pierwsze człony odnoszą się do wymiany entropii z otoczeniem, a człon ostatni wyraża produkcję entropii. W myśl postulatu termodynamiki procesów nieodwracalnych jest  $\Omega > 0$ .

Zródło entropii przedstawić możemy w postaci

$$(3.20) \quad \Omega = \frac{1}{T} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{X}^{(a)} + \boldsymbol{\eta} \cdot \mathbf{X}^{(n)}),$$

gdzie

$$(3.21) \quad \mathbf{X}^{(a)} = -\frac{1}{T} \text{grad } T, \quad \mathbf{X}^{(n)} = -T \text{grad} \left( \frac{\mathcal{M}}{T} \right).$$

Zródła entropii związane są z przyczynami procesów nieodwracalnych, z wielkościami intensywnymi, zwanymi bodźcami termodynamicznymi  $\mathbf{X}^{(a)}, \mathbf{X}^{(n)}$ . Zródło entropii jest równe iloczynowi wektorowemu bodźców termodynamicznych  $\mathbf{X}^{(a)}, \mathbf{X}^{(n)}$  i sprzężonych z nimi przepływów  $\mathbf{q}, \boldsymbol{\eta}$ .

Z drugiej strony, między wektorami przepływów a bodźcami termodynamicznymi istnieją związki na ogół nieliniowe

$$(3.22) \quad \mathbf{q} = \mathbf{q}(\mathbf{X}^{(a)}, \mathbf{X}^{(n)}), \quad \boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{\eta}(\mathbf{X}^{(a)}, \mathbf{X}^{(n)}).$$

Dla przepływów laminarnych przyjmiemy te związki w postaci liniowej:

$$(3.23) \quad \begin{cases} \mathbf{q} = L_{qq} \mathbf{X}^{(a)} + L_{q\eta} \mathbf{X}^{(n)}, \\ \boldsymbol{\eta} = L_{\eta q} \mathbf{X}^{(a)} + L_{\eta\eta} \mathbf{X}^{(n)}, \end{cases}$$

albo

$$(3.24) \quad \begin{cases} \mathbf{q} = -\frac{L_{qq}}{T} \text{grad } T - L_{q\eta} \text{grad} \left( \frac{\mathcal{M}}{T} \right), \\ \boldsymbol{\eta} = -\frac{L_{\eta q}}{T} \text{grad } T - L_{\eta\eta} \text{grad} \left( \frac{\mathcal{M}}{T} \right). \end{cases}$$

Związki (3.23) nazywamy związkami fenomenologicznymi. Wielkości  $L_{ij}$  są wielkościami stałymi. Spełniają one założenie wzajemności: ( $L_{q\eta} = L_{\eta q}$ ). Mamy ponadto  $L_{qq} > 0$ ,  $L_{\eta\eta} > 0$ ,  $L_{\eta\eta} L_{qq} - L_{\eta q}^2 > 0$ .

#### 4. Dyfuzo-sprężystość i termosprężystość

Załóżmy najpierw, że proces dyfuzyjny odbywa się w warunkach izotermicznych. Ciepło jest z ciała stale odprowadzane; w ciele panuje stała temperatura  $T_0$ , temperatura stanu naturalnego.

Zasada zachowania energii (3.13') (przy  $\dot{T} = 0$ ) przyjmuje postać

$$(4.1) \quad \dot{F}' = \sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij} + \mathcal{M} \dot{c}.$$



Z bilansu entropii (przy  $q_{i,i} = 0$ ) otrzymamy

$$(4.2) \quad T_0 \dot{S} = \mathcal{M} \eta_{i,i}.$$

Wreszcie ze związków fenomenologicznych (3.24) odczytamy

$$(4.3) \quad q = 0, \quad \eta = -\frac{L_{\eta\eta}}{T_0} \text{grad } \mathcal{M}.$$

Z wyrażenia (3.13) dla energii swobodnej, przy  $\theta = 0$  znajdziemy

$$(4.4) \quad F(\varepsilon_{ij}, c) = \mu \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{\lambda}{2} \varepsilon_{kk} \varepsilon_{nn} - \gamma_c c \varepsilon_{kk} + \frac{a}{2} c^2.$$

Uwzględniając związki:

$$(4.5) \quad \sigma_{ij} = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}}, \quad \mathcal{M} = \frac{\partial F}{\partial c},$$

otrzymamy równanie konstytutywne

$$(4.6) \quad \sigma_{ij} = 2\mu \varepsilon_{ij} + (\lambda \varepsilon_{kk} - \gamma_c c) \delta_{ij},$$

$$(4.7) \quad \mathcal{M} = ac - \gamma_c \varepsilon_{kk}.$$

Związek (4.6), rozszerzone prawo Hooke'a, pokrywa się z uprzednio uzyskanym związkiem (2.12), otrzymanym bez rozważań termodynamicznych.

W wyrażeniu na potencjał chemiczny (4.7) występuje dylatacja. Zobaczymy poniżej, że  $a > 0$ ,  $\gamma_c > 0$ . Zatem potencjał chemiczny wzrasta ze wzrostem stężenia, natomiast maleje ze wzrostem dylatacji (oczywiście przy  $\varepsilon_{kk} > 0$ ).

Eliminując potencjał chemiczny z równań (4.3) i (4.7), w rezultacie mamy

$$(4.8) \quad \eta = -D \text{grad } c + \chi \text{grad div } \mathbf{u},$$

gdzie

$$D = \frac{L_{\eta\eta} a}{T_0} > 0, \quad \chi = \frac{L_{\eta\eta} \gamma_c}{T_0} > 0.$$

Otrzymaliśmy tu, wykorzystując prawa termodynamiki procesów nieodwracalnych, rozszerzone prawo Ficka. Dochodzi tu człon  $\chi \text{grad div } \mathbf{u}$ , uwzględniający wpływ odkształcenia ciała na przepływ masy dyfundującej.

Równanie dyfuzji otrzymamy wstawiając (4.8) do zasady zachowania masy

$$(4.9) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div } \eta.$$

W rezultacie dochodzimy do równania

$$(4.10) \quad (D \nabla^2 - \partial_t) c - \chi \nabla^2 \text{div } \mathbf{u} = 0.$$

Równanie to wraz z równaniami przemieszczeniowymi

$$(4.11) \quad \mu \nabla^2 \mathbf{u} + (\lambda + \mu) \text{grad div } \mathbf{u} + \mathbf{X} = \rho \ddot{\mathbf{u}} + \gamma_c \text{grad } c$$

stanowią komplet równań opisujących proces dyfuzji w ciele stałym, przy zachowaniu stanu izotermicznego.

Równaniom (4.10), (4.11) możemy jeszcze nadać inną postać. Jeśli (4.3)<sub>2</sub> wstawić do zasady zachowania masy, to otrzymamy

$$(4.12) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{L_{\eta\eta}}{T_0} \nabla^2 \mathcal{M}.$$

Wykorzystajmy teraz związek konstytutywny (4.7), z którego otrzymamy

$$(4.13) \quad c = \frac{1}{a} (\mathcal{M} + \gamma_c \varepsilon_{kk}).$$

Wstawiając (4.13) do (4.12), mamy

$$(4.14) \quad (D\nabla^2 - \partial_t) \mathcal{M} - \gamma_c \operatorname{div} \dot{\mathbf{u}} = 0.$$

Uzupełniające równania teorii sprężystości otrzymamy z (4.11) przez wykorzystanie (4.13)

$$(4.15) \quad \mu \nabla^2 \mathbf{u} + (\lambda^* + \mu) \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{u} + \mathbf{X} = \varrho \dot{\mathbf{u}} + \gamma_\mu \operatorname{grad} \mathcal{M},$$

gdzie

$$\lambda^* = \lambda - \frac{\gamma_c^2}{a}, \quad \gamma_\mu = \gamma_c/a.$$

Zauważmy, że układ równań (4.14), (4.15) stanowi pełną analogię do sprzężonych równań termosprężystości [12].

Założmy z kolei, że w ciele stałym nie występuje proces dyfuzyjny ( $c = 0$ ). Ciało znajduje się jedynie pod działaniem pola temperatury.

W tym przypadku jest

$$(4.16) \quad F = \mu \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{\lambda}{2} \varepsilon_{kk} \varepsilon_{nn} - \gamma_\theta \varepsilon_{kk} \theta - \frac{n}{2} \theta^2.$$

Uwzględniając związki:

$$(4.17) \quad \sigma_{ij} = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}}, \quad S = - \frac{\partial F}{\partial T},$$

otrzymamy następujące równania konstytutywne:

$$(4.18) \quad \sigma_{ij} = 2\mu \varepsilon_{ij} + (\lambda \varepsilon_{kk} - \gamma_\theta) \delta_{ij},$$

$$(4.19) \quad S = \gamma_\theta \varepsilon_{kk} + n\theta.$$

Z równań fenomenologicznych (3.24) mamy

$$(4.20) \quad \boldsymbol{\eta} = 0, \quad \mathbf{q} = - \frac{L_{qq}}{T} \operatorname{grad} T.$$

Z bilansu entropii (3.17) wynika, że

$$(4.21) \quad \dot{S} = - \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{q} = \frac{L_{qq}}{T^2} \nabla^2 \theta.$$

Powiązanie równań (4.21) i (4.19) daje nam, po dokonaniu linearyzacji, równanie przewodnictwa cieplnego

$$(4.22) \quad k \nabla^2 \theta = \gamma_\theta \operatorname{div} \dot{\mathbf{u}} + n\dot{\theta}$$

lub

$$(4.23) \quad \left( \nabla^2 - \frac{1}{\kappa} \partial_t \right) \theta - \eta \operatorname{div} \dot{\mathbf{u}} = 0, \quad \text{gdzie} \quad k = \frac{L_{qq}}{T_0^2}, \quad \kappa = k/n, \quad \eta = \gamma/k.$$

Równania przemieszczeniowe uzyskane przez wprowadzenie związków Duhamela-Neumanna do równań ruchu (3.3) mają postać

$$(4.24) \quad \mu \nabla^2 u_i + (\lambda + \mu) u_{j,j} + X_i = \rho \ddot{u}_i + \gamma_0 \theta_{,i}.$$

Pominięcie członu  $\eta \operatorname{div} \dot{\mathbf{u}}$  w równaniu przewodnictwa cieplnego prowadzi do znacznego uproszczenia zagadnienia. W tym bowiem przypadku równania (4.23) i (4.24) stają się od siebie niezależne. Opisują one tzw. techniczną teorię naprężeń cieplnych.

### 5. Równania różniczkowe termodyfuzji

Poniżej wyprowadzimy równania różniczkowe termodyfuzji. Podstawą naszych rozważań będą związki konstytutywne (3.14)–(3.16), dalej związki fenomenologiczne (3.24) oraz równanie bilansu entropii

$$(5.1) \quad T \dot{S} = -q_{i,i} + \mathcal{M} \eta_{i,i}$$

i równania zasady zachowania masy

$$(5.2) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = -\operatorname{div} \boldsymbol{\eta}.$$

Wycinamy ze związków fenomenologicznych (3.24) wielkość  $\operatorname{grad}(\mathcal{M}/T)$ . Wtedy

$$(5.3) \quad \mathbf{q} = -k \operatorname{grad} T + \alpha \boldsymbol{\eta},$$

gdzie

$$\alpha = \frac{L_{q\eta}}{L_{\eta\eta}}, \quad k = \frac{1}{T_0 L_{\eta\eta}} (L_{\eta\eta} L_{qa} - L_{q\eta}^2).$$

Z równania (3.24)<sub>2</sub> uzyskamy

$$(5.4) \quad \boldsymbol{\eta} = -\frac{L_{\eta\eta}}{T} \operatorname{grad} \mathcal{M} - \frac{L_{\eta\eta}}{T} \left( \alpha - \frac{\mathcal{M}}{T} \right) \operatorname{grad} T.$$

Wstawmy  $\mathbf{q}$  ze związku (5.3) do bilansu entropii (5.1), uwzględniając przy tym związek (5.4). W rezultacie otrzymamy

$$T \dot{S} = k \nabla^2 T + \alpha L_{\eta\eta} \left[ \frac{1}{T} \nabla^2 \mathcal{M} + \frac{1}{T} \left( \frac{\mathcal{M}}{T} - \alpha \right) \nabla^2 T + \left( \alpha - \frac{2\mathcal{M}}{T} \right) \frac{T_{,i}^2}{T^2} \right].$$

Po przesunięciu członów małych w stosunku do  $k \nabla^2 T$  (takich jak  $(\alpha \operatorname{div} \boldsymbol{\eta})$  [1]) oraz przy pominięciu członów nieliniowych, mamy

$$(5.5) \quad T \dot{S} \approx k \nabla^2 T.$$

Wstawmy  $\boldsymbol{\eta}$  ze związku (5.4) do równania (5.2). Otrzymamy tu

$$(5.6) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{L_{\eta\eta}}{T} \nabla^2 \mathcal{M} + L_{\eta\eta} \left[ \left( \alpha - \frac{2\mathcal{M}}{T} \right) \frac{T_{,i}^2}{T^2} - \frac{1}{T} \left( \alpha - \frac{\mathcal{M}}{T} \right) \nabla^2 T \right].$$

Po pominięciu członów małych w stosunku do pierwszego członu po prawej stronie równania (5.6) i po pominięciu członów nieliniowych, mamy

$$(5.6') \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{L_{\eta\eta}}{T} \nabla^2 \mathcal{M}.$$

Wykorzystajmy teraz równania konstytutywne (3.15) i (3.16). Z porównania równań (5.5) i (3.15) i po linearyzacji otrzymamy rozszerzone równanie przewodnictwa cieplnego

$$(5.7) \quad (k' \nabla^2 - n \partial_t) \theta = \gamma_\theta \operatorname{div} \mathbf{u} + d\dot{c}, \quad k' = k/T_0.$$

Podobnie, eliminując potencjał chemiczny  $\mathcal{M}$  z równań (5.6) i (3.16), otrzymamy rozszerzone równanie dyfuzji

$$(5.8) \quad (a \nabla^2 - m \partial_t) c = \nabla^2 (\gamma_c \operatorname{div} \mathbf{u} + d\theta), \quad m = \frac{T_0}{L_{\eta\eta}}.$$

Jeśli wstawić związek konstytutywny (3.14) do równań ruchu, to otrzymamy równanie wektorowe

$$(5.9) \quad \mu \nabla^2 \mathbf{u} + (\lambda + \mu) \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{u} + \mathbf{X} = \rho \ddot{\mathbf{u}} + \gamma_\theta \operatorname{grad} \theta + \gamma_c \operatorname{grad} c.$$

Otrzymaliśmy komplet równań termodyfuzji, w którym ze sobą sprzężone są funkcje  $c$ ,  $\mathbf{u}$  i  $\theta$  [1].

Ale układ tych równań nie cechuje się symetrią; jest niewygodny w rozwiązywaniu. Dlatego też dokonamy próby zamiany koncentracji  $c$  przez potencjał chemiczny  $\mathcal{M}$ .

Rozwiążmy równanie konstytutywne (3.16) względem  $c$

$$(5.10) \quad ac = \mathcal{M} + \gamma_c \varepsilon_{kk} + d\theta$$

i wstawmy koncentrację  $c$  z (5.10) do związku konstytutywnego (3.15). Wtedy

$$(5.11) \quad aS = \bar{\gamma}_\theta \varepsilon_{kk} + \bar{n} \theta + d\mathcal{M},$$

gdzie

$$\bar{\gamma}_\theta = \gamma_\theta a + d\gamma_c, \quad \bar{n} = an + d^2.$$

Wstawmy (5.11) do równania (5.5), a (5.10) do równania (5.6). W rezultacie otrzymamy układ równań:

$$(5.12) \quad (\bar{k} \nabla^2 - \bar{n} \partial_t) \theta = \bar{\gamma}_\theta \operatorname{div} \mathbf{u} + d\dot{\mathcal{M}},$$

$$(5.13) \quad (D \nabla^2 - \partial_t) \mathcal{M} = \gamma_\mu \operatorname{div} \mathbf{u} + d\dot{\theta}, \quad \bar{k} = ka/T_0, \quad \gamma_\mu = \gamma_c.$$

Eliminując koncentrację  $c$  z równań ruchu (5.9) przy użyciu związku (5.10), otrzymamy równanie wektorowe

$$(5.14) \quad \mu \nabla^2 \mathbf{u} + (\lambda' + \mu) \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{u} + \mathbf{X} = \rho \ddot{\mathbf{u}} + \frac{1}{a} (\bar{\gamma}_\theta \operatorname{grad} \theta + \gamma_\mu \operatorname{grad} \mathcal{M}),$$

$$\lambda' = \lambda - \gamma_c^2/a, \quad \gamma_\mu = \gamma_c.$$

Równania (5.12) (5.13) i (5.14) stanowią komplet równań dyfuzji wyrażony przez funkcje  $\mathbf{u}$ ,  $\theta$  i  $\mathcal{M}$ . Równania te cechują się pełną symetrią, co ma ważne znaczenie przy wyprowadzaniu twierdzeń takich, jak twierdzenia wariacyjne, twierdzenie o wzajemności prac itd.

Interesujący jest przypadek szczególny równań termodyfuzji, mianowicie pominięcie wpływu odkształcenia na proces termodyfuzji w ciele. W tym przypadku układ równań termodyfuzji upraszcza się do postaci

$$(5.15) \quad (\bar{k}\nabla^2 - \bar{n}\partial_t)\theta - d\dot{\mathcal{M}} = 0,$$

$$(5.16) \quad (D\nabla^2 - \partial_t)\mathcal{M} - d\dot{\theta} = 0,$$

$$(5.17) \quad \mu\nabla^2\mathbf{u} + (\lambda' + \mu)\text{grad div}\mathbf{u} + \mathbf{X} = \varrho\ddot{\mathbf{u}} + \frac{1}{a}(\bar{\gamma}_\theta\text{grad}\theta + \gamma_\mu\text{grad}\mathcal{M}).$$

Uproszczenie to rozdziela nam układ równań (5.15) (5.16) od równania (5.17). Z rozwiązania układu równań (5.15) (5.16) wyznaczamy funkcje  $\theta$ ,  $\mathcal{M}$ . Funkcje te, już jako funkcje znane, wstawiamy do równania (5.17).

## 6. Nierówności termodynamiczne

W dalszych rozważaniach, zwłaszcza dotyczących zagadnień jednoznaczności rozwiązań potrzebne będą pewne nierówności termodynamiczne.

Rozpatrzmy energię zewnętrzną (3.9)

$$(6.1) \quad 2U(e_{ij}, S, c) = 2\mu e_{ij}e_{ij} + Ke^2 - 2v_s Sc - 2v_c ec + mS^2 + \alpha c^2 - 2\delta cS.$$

Wprowadziliśmy tu w miejsce tensora odkształceń  $\varepsilon_{ij}$ , dewiator odkształceń  $e_{ij}$ , gdzie

$$(6.2) \quad e_{ij} = \varepsilon_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij}\varepsilon_{kk}, \quad e_{jj} = 0, \quad e = \varepsilon_{kk}.$$

Rozwiążmy teraz równania konstytutywne (3.11), (3.12) względem  $S$  i  $c$ . Otrzymamy następujące związki:

$$(6.3) \quad S = \frac{1}{\Delta}(\alpha\theta + \delta\mathcal{M} + \bar{v}_s e),$$

$$(6.4) \quad c = \frac{1}{\Delta}(\delta\theta + m\mathcal{M} + \bar{v}_c e),$$

gdzie

$$\Delta = \alpha m - \delta^2 \neq 0, \quad \bar{v}_c = v_s \delta + v_c m, \quad \bar{v}_s = v_s \alpha + v_c \delta.$$

Wstawienie związków (6.3) i (6.4) do (6.1) prowadzi po uporządkowaniu do wyrażenia

$$(6.5) \quad 2U = 2\mu e_{ij}e_{ij} + e^2 \left[ K - \frac{1}{\Delta}(v_s^2\alpha + v_c^2m + 2v_s v_c \delta) \right] + \frac{1}{\Delta}(\alpha\theta^2 + m\mathcal{M}^2 + 2\delta\theta\mathcal{M}).$$

Ale energia wewnętrzna jest funkcją kwadratową, dodatnio zdefiniowaną. Powinno być zatem

$$(6.6) \quad \begin{cases} \mu > 0, & K > \frac{1}{\Delta}(v_s^2\alpha + v_c^2m + 2v_s v_c \delta), \\ \Gamma = \frac{1}{\Delta}(\alpha\theta^2 + m\mathcal{M}^2 + 2\delta\theta\mathcal{M}) > 0. \end{cases}$$

Rozpatrzmy najpierw ostatnie wyrażenie, które przedstawimy w postaci

$$(6.7) \quad \Gamma = \frac{(\delta\mathcal{M} + \alpha\theta)^2 + (m\alpha - \delta^2)\mathcal{M}^2}{\alpha(m\alpha - \delta^2)} > 0.$$

Powyższa nierówność będzie spełniona, gdy  $\alpha > 0$ ,  $m > 0$ ,  $m\alpha - \delta^2 > 0$ . Na tej samej zasadzie słuszna jest nierówność

$$(6.8) \quad \frac{1}{A}(\nu_s^2\alpha + \nu_c^2m + 2\delta\nu_s\nu_c) > 0.$$

Zbadajmy równanie konstytutywne (3.10) i rozwiążmy je względem  $\varepsilon_{ij}$ . Wtedy

$$(6.9) \quad \varepsilon_{ij} = \alpha_s S \delta_{ij} + \alpha_c c \delta_{ij} + 2\mu' \sigma_{ij} + \lambda' \delta_{ij} \sigma_{kk}.$$

Tutaj  $\alpha_c > 0$ ,  $\alpha_s > 0$ , gdyż ze wzrostem entropii i wzrostem koncentracji wzrasta odkształcenie. Zatem  $\nu_s = 3K\alpha_s > 0$ ,  $\nu_c = 3K\alpha_c > 0$ .

W ten sposób otrzymaliśmy wszelkie nierówności dotyczące współczynników występujących w równaniach konstytutywnych (3.10)–(3.12)

$$\mu > 0, \lambda + \frac{2}{3}\mu > 0, \nu_s > 0, \nu_c > 0, m > 0, \alpha > 0, m\alpha - \delta^2 > 0.$$

## 7. Równania falowe. Reprezentacje typu Lamégo i Galerkina [14]

W dalszych rozważaniach wprowadzimy dla wygody działań nowe oznaczenia. Pozostawiając wektor  $\mathbf{u}$ , oznaczmy pole temperatury przez  $\theta_1$ , a potencjał chemiczny przez  $\theta_2$ .

Wprowadzając intensywność źródła ciepła  $W_1$  i źródła masy dyfundowanej  $W_2$ , otrzymamy układ równań:

$$(7.1) \quad \square_2 \mathbf{u} + (\lambda + \mu) \text{grad div } \mathbf{u} + \mathbf{X} = \text{grad}(\gamma_1 \theta_1 + \gamma_2 \theta_2),$$

$$(7.2) \quad D_1 \theta_1 = \gamma_1 \text{div } \dot{\mathbf{u}} + d\dot{\theta}_2 - W_1,$$

$$(7.3) \quad D_2 \theta_2 = \gamma_2 \text{div } \dot{\mathbf{u}} + d\dot{\theta}_1 - W_2.$$

Tutaj:

$$\square_2 = \mu \nabla^2 - \varrho \partial_t^2, \quad D_1 = k_1 \nabla^2 - c_1 \partial_t, \quad D_2 = k_2 \nabla^2 - c_2 \partial_t, \quad \gamma_1 = 3K\alpha_1, \quad \gamma_2 = 3K\alpha_2,$$

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu, \quad \mu > 0, \quad \lambda + \frac{2}{3}\mu > 0, \quad k_1 > 0, \quad k_2 > 0, \quad c_1 > 0, \quad c_2 > 0.$$

Dokonajmy dekompozycji wektora przemieszczenia  $\mathbf{u}$  i wektora sił masowych  $\mathbf{X}$  na część potencjalną i solenoidalną:

$$(7.4) \quad \mathbf{u} = \text{grad } \phi + \text{rot } \boldsymbol{\psi}, \quad \text{div } \boldsymbol{\psi} = 0,$$

$$(7.5) \quad \mathbf{X} = \text{grad } \vartheta + \text{rot } \boldsymbol{\eta}, \quad \text{div } \boldsymbol{\eta} = 0.$$

Wstawiając powyższe wektory do równań różniczkowych termodyfuzji, otrzymamy układ równań:

$$(7.6) \quad \square_1 \phi = \gamma_1 \theta_1 + \gamma_2 \theta_2 - \vartheta,$$

$$(7.7) \quad \square_2 \boldsymbol{\psi} = -\boldsymbol{\eta},$$

$$(7.8) \quad D_1 \theta_1 = \gamma_1 \nabla^2 \dot{\phi} + d\dot{\theta}_2 - W_1,$$

$$(7.9) \quad D_2 \theta_2 = \gamma_2 \nabla^2 \dot{\phi} + d\dot{\theta}_1 - W_2, \quad \square_1 = (\lambda + 2\mu) \nabla^2 - \varrho \partial_t^2.$$

Widoczne jest, że równania (7.6) (7.8) i (7.9) są ze sobą sprzężone. Eliminując z tych równań funkcje  $\theta_1, \theta_2$ , otrzymamy równanie fali podłużnej

$$(7.10) \quad [\square_1 H - (\gamma_1 M_1 + \gamma_2 M_2) \partial_t \nabla^2] \phi = -(H\vartheta + M_1 W_1 + M_2 W_2).$$

Wprowadziliśmy tu oznaczenia:

$$H = D_1 D_2 - d^2 \partial_t^2, \quad M_1 = \gamma_1 D_2 + \gamma_2 d \partial_t, \quad M_2 = \gamma_1 d \partial_t + \gamma_2 D_1.$$

Z równania (7.10) spostrzegamy, że fala podłużna podlega tłumieniu i dyspersji. Natomiast fala poprzeczna (7.7) nie jest zakłócona (w przestrzeni nieskończonej) ani przez pole temperatury, ani przez pole potencjału chemicznego.

Podamy poniżej odmienną reprezentację funkcji  $\mathbf{u}, \theta_1, \theta_2$ , przy użyciu funkcji wektorowej  $\chi$  i dwu skalarnych funkcji  $\psi_1, \psi_2$ . Droga eliminacji otrzymamy z układu równań (7.1), (7.2), (7.3) następujące równania:

$$(7.11) \quad \Omega \square_2 \mathbf{u} = -\Omega \mathbf{X} + \text{grad } \square_1 M \mathbf{X} - \square_2 P_1 \text{grad } W_1 - \square_2 P_2 \text{grad } W_1,$$

$$(7.12) \quad \Omega \theta_1 = -P_1 \partial_t \text{div } \mathbf{X} - \square_1 H_2 W_1 - \square_1 \Gamma W_2,$$

$$(7.13) \quad \Omega \theta_2 = -P_2 \partial_t \text{div } \mathbf{X} - \square_1 \Gamma W_1 - \square_1 H_1 W_2.$$

Tutaj

$$\Omega = H_1 H_2 - \Gamma^2 = \square_1 (\square_1 H - (\gamma_1 M_1 + \gamma_2 M_2) \partial_t \nabla^2) = \square_1 \Theta,$$

$$H_1 = D_1 \square_1 - \gamma_1^2 \partial_t \nabla^2, \quad H_2 = D_2 \square_1 - \gamma_2^2 \partial_t \nabla^2, \quad \Gamma = (d \square_1 + \gamma_1 \gamma_2 \nabla^2) \partial_t,$$

$$P_1 = \gamma_1 H_2 + \gamma_2 \Gamma, \quad P_2 = \gamma_2 H_1 + \gamma_1 \Gamma, \quad M = (\lambda + \mu) H - (\gamma_1 M_1 + \gamma_2 M_2) \partial_t.$$

W prawych stronach równań (7.11)–(7.13) występują jedynie źródła  $\mathbf{X}, W_1, W_2$ . Wprowadźmy następującą reprezentację funkcji  $\mathbf{u}, \theta_1, \theta_2$ :

$$(7.14) \quad \mathbf{u} = -\Omega \chi + \text{grad div } \square_1 M \chi - P_1 \text{grad } \psi_1 - P_2 \text{grad } \psi_2,$$

$$(7.15) \quad \theta_1 = -\square_2 P_1 \partial_t \text{div } \chi - \square_1 H_2 \psi_1 - \square_1 \Gamma \psi_2,$$

$$(7.16) \quad \theta_2 = -\square_2 P_2 \partial_t \text{div } \chi - \square_1 \Gamma \psi_1 - \square_1 H_1 \psi_2.$$

Wprowadzając powyższą reprezentację do równań (7.11)–(7.13), otrzymamy proste równania falowe

$$(7.17) \quad \square_2 \Omega \chi = \mathbf{X}, \quad \Omega \psi_1 = W_1, \quad \Omega \psi_2 = W_2.$$

Rozwiązanie tych równań daje funkcje  $\chi, \psi_1, \psi_2$ . Wstawienie tych funkcji do reprezentacji (7.14)–(7.16) prowadzi do wyznaczenia funkcji  $\mathbf{u}, \theta_1, \theta_2$ .

Przedstawiony tu sposób mieści w sobie szereg przypadków szczególnych. Przykładowo, jeśli mamy do czynienia z dyfuzją substancji do ciała przy jednoczesnym zachowaniu warunków izotermiczności ( $\theta_1 = 0$ ), to do dyspozycji stoi nam układ równań:

$$(7.18) \quad \square_2 \mathbf{u} + (\lambda + \mu) \text{grad div } \mathbf{u} + \mathbf{X} = \gamma_2 \text{grad } \theta_2,$$

$$(7.19) \quad D_2 \theta_2 = \gamma_2 \partial_t \text{div } \mathbf{u} - W_2.$$

Posługując się reprezentacją

$$(7.20) \quad \mathbf{u} = -H_2 \chi + \text{grad div } [(\lambda + \mu) D_2 - \gamma_2^2 \partial_t] \chi - \gamma_2 \text{grad } \psi_2,$$

$$(7.21) \quad \theta_2 = -\gamma_2 \square_2 \partial_t \text{div } \chi - \square_1 \psi_2,$$

dochodzimy do równań falowych

$$(7.22) \quad \square_2 H_2 \chi = \mathbf{X}, \quad H_2 \psi_2 = W_2.$$



Interesujące są związki między funkcjami  $\phi, \psi$  a funkcjami  $\chi, \psi_1, \psi_2$ . Otrzymuje się je z rozpatrzenia jednorodnych równań falowych:

$$(7.23) \quad \square_2 \Omega \chi = 0, \quad \Omega \psi_1 = 0, \quad \Omega \psi_2 = 0.$$

Rozwiązanie równania (7.23)<sub>1</sub> przyjmujemy w postaci

$$(7.24) \quad \chi = \chi' + \chi''.$$

Funkcje  $\chi', \chi''$  spełniają, w myśl twierdzenia Boggio, równania:

$$(7.25) \quad \Omega \chi' = 0, \quad \square_2 \chi'' = 0.$$

Wstawiając (7.24) do reprezentacji (7.14), mamy

$$(7.26) \quad u = -\Omega \chi'' + \text{grad} \square_1 M(\chi' + \chi'') - P_1 \text{grad} \psi_1 - P_2 \text{grad} \psi_2$$

i przekształcając powyższe wyrażenie do postaci (7.4), otrzymujemy

$$(7.27) \quad \phi = -P_1 \psi_1 - P_2 \psi_2 + \square_1 M \text{div} \chi',$$

$$(7.28) \quad \psi = -\text{rot} \square_1 M \chi''.$$

Dowodzi się, że zarówno reprezentacja (7.4) jak i (7.14)–(7.16) prowadzą do rozwiązań kompletnych [14]. Zostało ostatnio przez FICHERA [15, 16] udowodnione twierdzenie o jednoznaczności, twierdzenie o istnieniu rozwiązań układu równań (7.1)–(7.3).

Wreszcie zostały ostatnio [13] wyprowadzone twierdzenia ogólne, zasada prac wirtualnych oraz twierdzenie o wzajemności prac. Zwłaszcza ostatnie twierdzenie może mieć znaczenie przy poszukiwaniu rozwiązań przy użyciu funkcji Greena.

Równania termodyfuzji stanowią rozszerzenie równań sprężonej termosprężystości. Równania te stanowią nowy typ równań fizyki matematycznej. Układ równań jest bowiem hiperboliczny ze względu na część niewiadomych funkcji, a paraboliczny ze względu na pozostałe funkcje.

Jednak poza znaczeniem matematycznym, ważny jest aspekt mechaniczny — opisanie zjawiska termodyfuzji. Dodać trzeba, że ze zbliżaniem się do rzeczywistości model nasz będzie się znacznie komplikował. Trzeba będzie odejść od niektórych poczynionych założeń. Jednym z założeń tu poczynionych jest stałość współczynnika dyfuzji. Ale tylko w nielicznych przypadkach założenie to może się ostać; przeważa zależność współczynnika od koncentracji, co czyni od razu równanie dyfuzji nieliniowym. W przyszłości uwzględnić trzeba będzie działanie reakcji chemicznych, co znacznie komplikuje model przez wprowadzenie członów nieliniowych. Dalszym istniejącym tu ograniczeniem jest założenie układu dwuskładnikowego. Co prawda włączenie wielu składników podwyższa trudności matematyczne rozwiązania, nie nastrocza jednak dodatkowych trudności pojęciowych.

#### Literatura cytowana w tekście

1. С. Підстригач, *Диференціальні рівняння задачі термодифузії в твердому деформованому ізо-тротному тили*. Академія наук УРСР, 2 (1961).
2. Я. С. Подстригач, В. С. Павліна, *Основные уравнения плоских вопросов термодифузії*, Прикладная Механика, 3 (1965).



3. Я. С. Подстригач, В. С. Павлина, *Диффузионные процессы в неравномерно нагретом деформируемом слое*, Вопросы механики реального твердого тела, вып. 1, изд. АН УССР, Киев 1962.
4. Я. С. Підстригач, В. С. Павліна, *Дифузія в нерівномірно нагрітому деформованому шарі при повільності масообміну з оточуючим середовищем*, Український фізичний журнал, 6, 7 (1962).
5. Я. С. Подстригач, В. С. Павлина, *Диффузионные процессы в нагреваемом деформируемом шаре*, Вопросы механики реального твердого тела, изд. 2, Киев 1964.
6. В. С. Павліна, *Вплив нерівномірного розподілу температури і деформації на дифузію у тівнескінченному тілі*, Український фізичний журнал, 6, 10 (1965).
7. Я. С. Подстригач, В. С. Павлина, *Влияние процесса диффузии на концентрацию напряжений около кругового отверстия*, Концентрация напряжений, вып. 1, Киев 1965.
8. В. С. Павліна, *О влиянии диффузии на температурные напряжения в окрестности цилиндрической полости*, Физико-химическая механика материалов, 4 (1965).
9. Я. С. Подстригач, В. С. Павлина, Р. Н. Швец, *К теории реологических моделей твердых тел*, Физико-химическая механика материалов, 3 (1970).
10. Я. С. Підстригач, В. С. Павліна, *Загальні співвідношення термодинаміки твердих розчинів*, Український фізичний журнал, 5, 6 (1970).
11. W. NOWACKI, *Zagadnienia termosprężystości*, PWN, Warszawa 1960.
12. W. NOWACKI, *Dynamiczne zagadnienia termosprężystości*, PWN, Warszawa 1966.
13. W. NOWACKI, *Dynamic problems of thermodiffusion in elastic solids*, Proc. Vibr. Probl., 15, 2 (1974).
14. W. NOWACKI, *Stress functions in thermodiffusion in solids*. Księga jubileuszowa prof. Mauro Picone, (w druku).
15. G. FICHERA, *Uniqueness, existence and estimate of the solution in the dynamical problem of thermodiffusion in an elastic solid*, Arch. of Mech., 26, 5 (1974).
16. G. FICHERA, *Existence theorems in elasticity*, Handbuch der Physik, 2, 6a (1972).

## Р е з ю м е

## ТЕРМОДИФФУЗИЯ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

В настоящей обзорно-проблемной работе представлены предположения, зависимости и основные уравнения термодиффузии в твердом теле, в трактовке Ю. С. Подстригача. Рассмотрены термодинамические основы и некоторые термодинамические неравенства рассматриваемой теории.

Сложная система уравнений термодиффузии, описывающих перемещения тела и термодинамический потенциал, благодаря введению упругих потенциалов и представлений типа Галеркина, сведена к более простым волновым уравнениям.

## Summary

## THERMODIFFUSION IN SOLIDS

The paper of a problem-review character presents the assumptions, relations and basic equations of thermodiffusion in solids as approached by J. S. Podstrigač. Thermodynamic foundations and certain thermodynamic inequalities are discussed. The complicated system of thermodiffusion equations describing the field of displacements and chemical potential of the body are reduced to wave equations of a comparatively simple form owing to the introduction of elastic potentials and a Galerkin-type representation.

INSTYTUT MECHANIKI  
UNIWERSYTET WARSZAWSKI

Praca została złożona w Redakcji dnia 25 listopada 1974 r.