

Моделирование неидеальных контактов при определении эффективных коэффициентов диффузии

К. П. Фролова, Е. Н. Вильчевская, В. А. Полянский

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
Российская Федерация, 199178, Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., 61

Для цитирования: *Фролова К. П., Вильчевская Е. Н., Полянский В. А.* Моделирование неидеальных контактов при определении эффективных коэффициентов диффузии // Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия. 2023. Т. 10 (68). Вып. 4. С. 650–664. <https://doi.org/10.21638/spbu01.2023.405>

В работе развивается комплексный подход к учету неидеальных контактов при определении эффективных свойств различной природы: диффузионных, тепло- и электропроводящих. Под неидеальными контактами понимаются такие, при которых поля на микроуровне не являются непрерывными. Возможность создания единого подхода к учету таких контактов обуславливается подобием уравнений диффузии, тепло- и электропроводности. При этом с физической точки зрения появление неидеальных контактов может иметь разные причины, связанные как с особенностями микроструктуры материала, так и со спецификой самого процесса. Для конкретности в работе определяются эффективные коэффициенты диффузии, поскольку данный случай позволяет рассматривать в качестве причин появления неидеальных контактов как образование дефектов структуры, так и наличие характерного для массопереноса эффекта сегрегации, под которым понимается скопление примеси на границе раздела фаз. В работе обобщается и сравнивается два подхода к учету неидеальных контактов при построении моделей гетерогенного материала. В рамках первого подхода предполагается, что такие контакты могут быть учтены посредством задания скачка поля концентрации примеси или нормальной компоненты потока. При втором подходе в рассмотрение вводится неоднородность с тонким покрытием, обладающим экстремальными свойствами. Всесторонний анализ проводится на примере материала со сферическими неоднородностями. Приводятся аналитические выражения для определения тензора вклада эквивалентной неоднородности в искомое свойство, что позволяет существенно упростить процедуру обобщения разных методов гомогенизации на случай микрогетерогенного материала с неидеальными контактами.

Ключевые слова: эффективные свойства, неоднородность, неидеальные контакты, сегрегация, тензор диффузии.

1. Введение. Микроструктура материала оказывает непосредственное влияние на его макроскопические характеристики. При определении эффективных свойств в случае, когда в материале имеются ограниченные области, свойства которых отличны от свойств окружающего материала, считается, что материал состоит из матрицы и локализованных неоднородностей [1, 2]. При этом, как правило, делается предположение о непрерывности полей на границе раздела фаз. С физической точки зрения это означает наличие «идеальных контактов». В то же время при опи-

сании ряда явлений необходимо учитывать наличие неидеальных контактов. Такие контакты могут возникать как минимум по двум разным причинам: в связи с особенностями микроструктуры и в связи со спецификой самого процесса. К первому случаю можно отнести растрескивание материала или образование отслоений, наличие проскальзывающего слоя, либо суперпроводящего/изолирующего покрытия у частиц. Ко второму — эффект сегрегации при диффузии (оседание диффундирующего вещества в дефектах). Вопросы учета неидеальных контактов при построении моделей рассматривались в литературе по отдельности в контексте описания различных процессов.

На необходимость учета неидеальных контактов при определении эффективных диффузионных свойств указали Ю. Занг и Л. Лиу (Y. Zhang and L. Liu) [3], обратив внимание, что концентрация не является непрерывной и может испытывать скачок на границе раздела фаз (данное явление известно как эффект сегрегации [4, 5]). Выразив поток массы через непрерывный градиент химического потенциала, они получили оценки Фойгта—Рейсса и Хашина—Штрикмана для эффективной подвижности диффузанта, после чего выразили через нее непосредственно эффективные коэффициенты диффузии. Иной способ учета сегрегации был предложен в работах [6, 7], где авторы ввели постоянный параметр сегрегации, задающий скачок концентрации, в модифицированный метод эффективной среды и определили макроскопический коэффициент диффузии примеси в материале со сферическими неоднородностями. Учет постоянного параметра сегрегации в методе без учета взаимодействия неоднородностей, методах Мори—Танаки и Максвелла был реализован в работе [8]. При этом наличие скачка концентрации не было учтено на этапе осреднения полей, что привело к необходимости дальнейшего уточнения использованных методов. Такой поэтапный учет был реализован авторами настоящей статьи в работе [9], дополнительно был рассмотрен метод гомогенизации Канауна—Левина [1].

Таким образом, в контексте задачи диффузии под неидеальным контактом понимался исключительно эффект сегрегации. Иная интерпретация появилась при рассмотрении задач теплопроводности. Предполагалось, что появление неидеальных контактов вызвано реальным нарушением идеальных (шероховатостью поверхности, отслоениями и т. д.). В работах [10–12] неидеальные контакты вводились в модель посредством задания постоянной величины скачка поля. Иной подход был использован в работах [13, 14], где решалась задача об определении эффективных свойств материала с неоднородностями, состоящими из конфокальных эллипсоидов с различными свойствами, после чего делалось предположение об устремлении к нулю толщины слоя и к бесконечности — его свойств (проводимости, либо сопротивляемости).

Подобие уравнений диффузии, теплопроводности и электропроводности позволяет сделать предположение о принципиальной возможности разработки единого комплексного подхода к моделированию неидеальных контактов. В связи с этим представляет интерес сравнение подходов, разработанных в литературе в контексте описания разных физических процессов. Целью настоящей работы является обобщение и сравнение двух подходов (посредством задания скачка поля и рассмотрения неоднородности с покрытием) к учету неидеальных контактов при определении эффективных свойств аналитическим способом. Для конкретности рассматривается задача об определении эффективной диффузионной проницаемости, под которой понимается эффективный тензор диффузии примеси в материале, поскольку данный случай представляется наиболее общим в связи с принципиальной возможно-

стью образования неидеальных контактов по разным причинам: в связи с наличием реальных дефектов и эффекта сегрегации.

2. Задача гомогенизации. Для определения эффективного тензора диффузии необходимо решить задачу гомогенизации для гетерогенного материала. Процедура гомогенизации реализуется для репрезентативного объема V . Решается стационарная задача диффузии. Закон сохранения в отсутствие внутренних источников имеет следующий вид:

$$\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{x}) = 0, \quad (1)$$

где \mathbf{J} — диффузионный поток; \mathbf{x} — радиус-вектор точки внутри V .

Предполагается, что поток в каждой точке репрезентативного объема определяется в соответствии с линейным законом Фика (влияние напряжений не учитывается):

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}) = -\mathbf{D}(\mathbf{x}) \cdot \nabla c(\mathbf{x}), \quad (2)$$

где c — концентрация; \mathbf{D} — тензор диффузионной проницаемости материала (тензор диффузии примеси в данном материале).

Эффективный тензор диффузии \mathbf{D}^{eff} связывает между собой средние по репрезентативному объему диффузионный поток и градиент концентрации, которые соответствуют значениям в точке сплошной среды на макроуровне:

$$\langle \mathbf{J} \rangle = -\mathbf{D}^{\text{eff}} \cdot \langle \nabla c \rangle, \quad (3)$$

где $\langle \dots \rangle = \frac{1}{V} \int_V (\dots) dV$ — осреднение по объему.

Одной из основных проблем при определении эффективных свойств материалов является идентификация микроструктурных параметров, через которые будут выражены искомые макроскопические характеристики. Эти параметры должны адекватным образом отражать вклад отдельных неоднородностей в оцениваемое свойство. В работе используется подход, разработанный И. Севостьяновым и М. Качановым [2], согласно которому роль микроструктурного параметра играет сумма так называемых тензоров вклада неоднородностей в искомое свойство, которая позволяет учесть влияние свойств и формы отдельных неоднородностей, а также их распределения по ориентациям. Учет взаимодействия неоднородностей при таком подходе реализуется отдельно в рамках самосогласованных схем. При этом наличие неидеальных контактов достаточно учесть только на этапе нахождения тензоров вклада неоднородностей. В этом случае можно ввести в рассмотрение эквивалентную неоднородность с идеальными контактами, дающую такой же вклад в искомое свойство, что и исходная. Поскольку целью настоящей работы является моделирование неидеальных контактов, сконцентрируемся на нахождении и анализе обобщенных на случай неидеальных контактов выражений для тензоров вклада неоднородностей, тогда как для определения эффективных свойств материала со множественными неоднородностями ограничимся построением границ области допустимых значений таких характеристик.

3. Тензор вклада неоднородности в диффузионную проницаемость.

Определим вклад отдельной неоднородности в искомое эффективное свойство. Рассмотрим репрезентативный объем V , состоящий из матрицы с диффузионной проницаемостью \mathbf{D}_0 и неоднородности объемом $V_1 \ll V$ с проницаемостью \mathbf{D}_1 . На границе Σ репрезентативного объема удобно задавать однородное условие Хилла

$c(\mathbf{x})|_{\Sigma} = \mathbf{G}^0 \cdot \mathbf{x}$, поскольку в таком случае при отсутствии внутренних источников среднее по объему значение градиента концентрации определяется вектором \mathbf{G}^0 [15]:

$$\langle \nabla c \rangle_V = \mathbf{G}^0. \quad (4)$$

Средний поток, зависящий от микроструктуры, будет определяться следующим выражением [2]:

$$\langle \mathbf{J} \rangle = - \left(\mathbf{D}_0 + \frac{V_1}{V} \mathbf{H}^D \right) \cdot \mathbf{G}^0, \quad (5)$$

где \mathbf{H}^D — тензор вклада неоднородности в диффузионную проницаемость (далее — тензор вклада неоднородности).

Тензор вклада эллипсоидальной неоднородности может быть найден на основании решения задачи Эшелби для изолированной неоднородности в бесконечной матрице. В этом случае он может быть выражен через тензор концентрации градиента концентрации $\mathbf{\Lambda}$ (далее — тензор концентрации), связывающий постоянное поле внутри неоднородности с приложенным:

$$(\nabla c)_{V_1} = \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{G}^0. \quad (6)$$

Таким образом, для определения тензора вклада неоднородности необходимо, во-первых, решить задачу об осреднении полей и, во-вторых, найти тензор концентрации. Стоит отметить, что наличие неидеальных контактов, вообще говоря, должно быть учтено на обоих этапах. Тем не менее в литературе зачастую предполагается, что наличие таких контактов никак не влияет на этап осреднения, дополнительные проверки такого предположения не проводятся. Рассмотрим разные способы введения в модель неидеальных контактов и учтем их на обоих этапах.

3.1. Моделирование неидеального контакта посредством задания скачка поля. Неидеальный контакт может быть учтен в модели непосредственно с помощью задания скачка поля. В литературе рассмотрен случай задания скачка концентрации [6–9], моделирующий наличие сегрегации, тогда как схожий случай задания скачка нормальной компоненты потока, который может образовываться в результате растрескивания, не рассматривался. Исследуем оба случая.

Обратимся сперва к случаю неидеального контакта, при котором имеет место нарушение непрерывности потока, в частности образование дополнительных путей ускоренной/замедленной диффузии. Для моделирования такого контакта посредством задания скачка нормальной компоненты потока на границе раздела фаз Γ изотропной матрицы (+) и изотропной неоднородности (–) поставим следующие условия:

$$\begin{aligned} J_{n_+} = s_f J_{n_-} &\quad \rightarrow \quad D_0 \frac{\partial c(x)}{\partial n_{\Gamma}} \Big|_{x \rightarrow \Gamma_+} = s_f D_1 \frac{\partial c(x)}{\partial n_{\Gamma}} \Big|_{x \rightarrow \Gamma_-}, \\ c(x)|_{x \rightarrow \Gamma_+} &= c(x)|_{x \rightarrow \Gamma_-}, \end{aligned} \quad (7)$$

где s_f играет роль параметра сегрегации для потока (термин введен по аналогии с известным термином «параметр сегрегации» в контексте описания оседания примеси).

Средний поток может быть определен через значения нормальной компоненты на границе Σ репрезентативного объема V как

$$\langle \mathbf{J} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{J} dV = \frac{1}{V} \int_{\Sigma} \mathbf{n}_{\Sigma} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{x}) \mathbf{x} d\Sigma, \quad (8)$$

где \mathbf{n}_Σ — внешняя нормаль. Здесь учтено, что в каждой точке внутри репрезентативного объема выполняется закон сохранения (1), а также что $\nabla \mathbf{x} = \mathbf{I}$.

Выражение (8) удобно переписать, дополняя поверхностный интеграл по внешней границе Σ репрезентативного объема интегралом по поверхности неоднородности Γ (добавляя и вычитая интегралы по поверхности Γ от компонент потока J_{n_+} и J_{n_-}) и используя теорему Остроградского — Гаусса:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{J} \rangle &= \frac{1}{V} \left[\int_{\Sigma} \mathbf{n}_\Sigma \cdot \mathbf{J}(\mathbf{x}) \mathbf{x} d\Sigma \mp \int_{\Gamma} J_{n_+} \mathbf{x} d\Gamma \pm \int_{\Gamma} J_{n_-} \mathbf{x} d\Gamma \right] = \\ &= \frac{1}{V} \left[\left(\int_{\Sigma} \mathbf{n}_\Sigma \cdot \mathbf{J} \mathbf{x} d\Sigma - \int_{\Gamma} J_{n_+} \mathbf{x} d\Gamma \right) + \int_{\Gamma} J_{n_-} \mathbf{x} d\Gamma + \int_{\Gamma} (J_{n_+} - J_{n_-}) \mathbf{x} d\Gamma \right] = \quad (9) \\ &= \frac{1}{V} \left[\int_{V_0} \mathbf{J} dV_0 + \int_{V_1} \mathbf{J} dV_1 + \int_{\Gamma} (J_{n_+} - J_{n_-}) \mathbf{x} d\Gamma \right], \end{aligned}$$

где \mathbf{n}_Γ — внешняя нормаль к поверхности Γ ; $V_0 = 1 - V_1$ — объем матрицы.

Тогда с учетом скачка, задаваемого верхним условием (7), выражение (9) сведется к следующему:

$$\langle \mathbf{J} \rangle = \left(1 - \frac{V_1}{V} \right) \langle \mathbf{J} \rangle_{V_0} + s_f \frac{V_1}{V} \langle \mathbf{J} \rangle_{V_1}, \quad (10)$$

где $\langle \dots \rangle_{V_0} = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} (\dots) dV_0$, $\langle \dots \rangle_{V_1} = \frac{1}{V_1} \int_{V_1} (\dots) dV_1$ — осреднение по матрице и по неоднородности соответственно.

Концентрация в рассматриваемом случае не испытывает скачка на границе раздела фаз, а потому выполняется следующее равенство:

$$\langle \nabla c \rangle = \left(1 - \frac{V_1}{V} \right) \langle \nabla c \rangle_{V_0} + \frac{V_1}{V} \langle \nabla c \rangle_{V_1} = \mathbf{G}^0. \quad (11)$$

Принимая во внимание, что и материал матрицы, и материал неоднородности подчиняются линейному закону Фика, получим из (10) с учетом (11)

$$\langle \mathbf{J} \rangle = -\mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{G}^0 - \frac{V_1}{V} (s_f \mathbf{D}_1 - \mathbf{D}_0) \cdot \langle \nabla c \rangle_{V_1}. \quad (12)$$

С учетом равенства (6) выражение (12) сведется к

$$\langle \mathbf{J} \rangle = - \left[\mathbf{D}_0 + \frac{V_1}{V} (s_f \mathbf{D}_1 - \mathbf{D}_0) \cdot \mathbf{\Lambda}_f \right] \cdot \mathbf{G}^0, \quad (13)$$

где $\mathbf{\Lambda}_f$ — тензор концентрации для неоднородности с неидеальным контактом, моделируемым скачком нормальной компоненты потока.

Сравнивая выражения (5) и (13), получим следующее представление для тензора вклада неоднородности:

$$\mathbf{H}^D = (s_f \mathbf{D}_1 - \mathbf{D}_0) \cdot \mathbf{\Lambda}_f. \quad (14)$$

Задача Эшелби для электропроводности в случае идеальных контактов на границе раздела фаз была решена Х. Фрике (H. Fricke) [16]. Следуя [16] и ставя условия

(7) на границе раздела матрица/неоднородность, получим следующее выражение для тензора концентрации в случае эллипсоидальной неоднородности:

$$\Lambda_f = \sum_{i=1}^3 \frac{2}{2 + L_i a_1 a_2 a_3 \left(\frac{s_f D_1}{D_0} - 1 \right)} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i, \quad (15)$$

где a_i и \mathbf{e}_i ($i = 1, 2, 3$) — полуоси и орты главных осей эллипсоида,

$$L_i = \int_0^\infty \frac{(s + a_i^2)^{-1}}{\sqrt{(a_1^2 + s)(a_2^2 + s)(a_3^2 + s)}} ds.$$

В случае сферической неоднородности выражение (15) сводится к

$$\Lambda_f = \frac{3D_0}{2D_0 + s_f D_1} \mathbf{I}, \quad (16)$$

а тензор вклада неоднородности принимает вид

$$\mathbf{H}^D = D_0 \frac{3(s_f D_1 - D_0)}{2D_0 + s_f D_1} \mathbf{I} = D_0 \frac{3(s_f \alpha - 1)}{2 + s_f \alpha} \mathbf{I}, \quad (17)$$

где $\alpha = D_1/D_0$.

Перейдем к обсуждению случая неидеального контакта, при котором имеет место нарушение непрерывности концентрации, в частности оседание частиц диффундирующего вещества на границе раздела фаз. При моделировании неидеального контакта посредством задания скачка концентрации ставятся следующие условия [6, 7]:

$$\begin{aligned} D_0 \frac{\partial c(x)}{\partial n_\Gamma} \Big|_{x \rightarrow \Gamma^+} &= D_1 \frac{\partial c(x)}{\partial n_\Gamma} \Big|_{x \rightarrow \Gamma^-}, \\ c(x) \Big|_{x \rightarrow \Gamma^+} &= s_c c(x) \Big|_{x \rightarrow \Gamma^-}, \end{aligned} \quad (18)$$

где s_c — параметр сегрегации. Случай $s_c > 1$ соответствует скоплению примеси снаружи неоднородности, а случай $s_c < 1$ — оседанию внутри.

Осреднение полей было осуществлено нами в работе [9]:

$$\langle \mathbf{J} \rangle = \left(1 - \frac{V_1}{V} \right) \langle \mathbf{J} \rangle_{V_0} + \frac{V_1}{V} \langle \mathbf{J} \rangle_{V_1}, \quad (19)$$

$$\langle \nabla c \rangle = \left(1 - \frac{V_1}{V} \right) \langle \nabla c \rangle_{V_0} + s_c \frac{V_1}{V} \langle \nabla c \rangle_{V_1} = \mathbf{G}^0. \quad (20)$$

Тензор вклада неоднородности в рассматриваемом случае принимает вид [9]

$$\mathbf{H}^D = (\mathbf{D}_1 - s_c \mathbf{D}_0) \cdot \Lambda_c, \quad (21)$$

где тензор концентрации Λ_c определяется следующим образом:

$$\Lambda_c = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{s_c} \frac{2}{2 + L_i a_1 a_2 a_3 \left(\frac{D_1}{s_c D_0} - 1 \right)} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i. \quad (22)$$

Для сферической неоднородности справедливы следующие выражения для тензоров концентрации и вклада в диффузионную проницаемость соответственно:

$$\Lambda_c = \frac{3D_0}{2s_c D_0 + D_1} \mathbf{I}, \quad (23)$$

$$\mathbf{H}^D = D_0 \frac{3(D_1 - s_c D_0)}{2s_c D_0 + D_1} \mathbf{I} = D_0 \frac{3\left(\frac{\alpha}{s_c} - 1\right)}{2 + \frac{\alpha}{s_c}} \mathbf{I}. \quad (24)$$

3.2. Моделирование неидеального контакта посредством рассмотрения неоднородности с покрытием. Другим способом учета неидеального контакта на границе раздела фаз гетерогенного материала является рассмотрение неоднородности с представляющим собой суперпроводник или изолятор покрытием, толщина которого стремится к нулю [14, 17]. Рассмотрим оба случая.

Обратимся к задаче об осреднении полей для материала, состоящего из матрицы и неоднородности, состоящей в свою очередь из конфокальных эллипсоидов. Поскольку на границах раздела трех фаз имеют место только идеальные контакты, средний градиент концентрации может быть найден следующим образом:

$$\langle \nabla c \rangle = \left(1 - \frac{V_b}{V}\right) \langle \nabla c \rangle_{V_0} + \frac{V_a}{V} \langle \nabla c \rangle_{V_a} + \frac{V_b - V_a}{V} \langle \nabla c \rangle_{V_b - V_a} = \mathbf{G}^0, \quad (25)$$

где нижние индексы a и b относятся к внутреннему и внешнему эллипсоиду.

Средний поток с учетом закона Фика и выражения (25) находится как

$$\langle \mathbf{J} \rangle = -\mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{G}^0 - \frac{V_a}{V} (\tilde{\mathbf{D}}_1 - \mathbf{D}_0) \cdot \langle \nabla c \rangle_{V_a} - \frac{V_b - V_a}{V} (\mathbf{D}_s - \mathbf{D}_0) \cdot \langle \nabla c \rangle_{V_b - V_a}, \quad (26)$$

где $\tilde{\mathbf{D}}_1$, \mathbf{D}_s — тензоры диффузионной проницаемости внутреннего эллипсоида и внешнего слоя неоднородности соответственно.

Отметим, что выражения (25) и (26) справедливы для обоих случаев моделирования неидеального контакта.

Поля во внутреннем эллипсоиде и во внешнем слое могут быть выражены через приложенное через тензоры концентрации Λ_a и Λ_s соответственно:

$$\langle \nabla c \rangle_{V_a} = \Lambda_a \cdot \mathbf{G}^0, \quad \langle \nabla c \rangle_{V_b - V_a} = \Lambda_s \cdot \mathbf{G}^0. \quad (27)$$

В результате сравнения выражения (5) при $V_1 = V_b$ и выражения (26) с учетом (27) получим следующее представление для тензора вклада неоднородности:

$$\mathbf{H}^D = \frac{1}{V_b} \left[V_a (\mathbf{D}_1 - \mathbf{D}_0) \cdot \Lambda_a + (V_b - V_a) (\tilde{\mathbf{D}}_s - \mathbf{D}_0) \cdot \Lambda_s \right]. \quad (28)$$

Заметим, что такое же выражение было получено в работе [14], где тензор вклада одиночной неоднородности сразу определялся через тензор концентрации по стандартной формуле (без явного учета неидеальных контактов).

Для описания поверхностного явления, связанного с наличием реального неидеального контакта, необходимо рассмотреть предельный переход, когда толщина слоя

δ стремится к нулю и эллипсоидальная неоднородность становится однородной. Тензоры концентрации и в окончательном виде тензоры вклада эллипсоидальных неоднородностей были найдены В. Левиным и М. Марковым [14]. Так, согласно [14], тензор вклада неоднородности с проводящим покрытием имеет вид

$$\mathbf{H}^D = D_0 \sum_{i=1}^3 \frac{D_1 - D_0 + \lambda HG(1 - A_i)}{A_i D_1 + (1 - A_i) D_0 + A_i HG \left((1 - A_i) + \frac{F_i}{H} \right)} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i, \quad (29)$$

где $\lambda = \delta D_s$,

$$G = \frac{3S}{4\pi C}, \quad H = \frac{C}{a_1 a_2 a_3}, \quad C = \frac{a_1^2 a_2 + a_1^2 a_3^2 + a_2^2 + a_3^2}{2a_1 a_2 a_3}, \quad A_i = \frac{1}{2} a_1 a_2 a_3 L_i \quad (i = 1, 2, 3)$$

$$F_1 = \frac{\left[\left(\sum_{k=1}^3 a_k^{-2} \right) A_1 - \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \int_0^\infty \frac{3(s+a_2^2)(s+a_3^2) + (s+a_1^2)(s+a_2^2) + (s+a_1^2)(s+a_3^2)}{\sqrt{(s+a_1^2)^5 (s+a_2^2)^3 (s+a_3^2)^3}} ds \right]}{2},$$

здесь S — площадь поверхности эллипсоида. Выражения для F_2 и F_3 могут быть определены по последней формуле посредством замены индекса 1 на 2 и 3 соответственно.

В случае сферической неоднородности выражение для тензора вклада в диффузионную проницаемость сводится к

$$\mathbf{H}^D = D_0 \frac{3 \left(D_1 - D_0 + 2 \frac{\lambda}{a} \right)}{D_1 + 2D_0 + 2 \frac{\lambda}{a}} = D_0 \frac{3 \left(\alpha - 1 + 2 \frac{\lambda}{D_0 a} \right)}{\alpha + 2 + 2 \frac{\lambda}{D_0 a}}. \quad (30)$$

Тензор вклада неоднородности с изолирующим покрытием имеет вид [14]

$$\mathbf{H}^D = D_0 \sum_{i=1}^3 \frac{D_1 - D_0 - D_0 D_1 R H G A_i}{A_i D_1 + (1 - A_i) D_0 + (1 - A_i) D_0 D_1 R H G \left(A_i - \frac{F_i}{H} \right)} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i, \quad (31)$$

здесь $R = \frac{\delta}{D_s}$.

В случае сферической неоднородности выражение (31) сводится к

$$\mathbf{H}^D = D_0 \frac{3 \left(D_1 - D_0 - D_0 D_1 \frac{R}{a} \right)}{D_1 + 2D_0 + 2D_0 D_1 \frac{R}{a}} = D_0 \frac{3 \left(\alpha - 1 - D_1 \frac{R}{a} \right)}{\alpha + 2 + 2D_1 \frac{R}{a}}. \quad (32)$$

Отметим, что представленные в разделах 3.1 и 3.2 выражения для тензоров вклада неоднородностей могут в общем случае включать зависимость от температуры T как от параметра посредством рассмотрения зависимостей $D_0(T)$, $D_1(T)$, $D_s(T)$.

3.3. Анализ выражений для тензоров вклада неоднородности в диффузионную проницаемость. Введем в рассмотрение так называемую эквивалентную неоднородность с идеальными контактами на границе раздела фаз, которая дает такой же вклад в макроскопические свойства материала, что и неоднородность с неидеальными контактами, и определим, какими диффузионными свойствами \mathbf{D}^* она должна обладать. Введение эквивалентной неоднородности позволяет существенно упростить анализ влияния неидеального контакта на эффективные свойства.

Обратимся сперва к случаю неидеального контакта, при котором имеет место нарушение непрерывности потока. Такой случай можно моделировать либо непосредственно заданием скачка нормальной компоненты потока, либо, согласно [17], наличием суперпроводящего слоя. В первом случае из равенства тензоров вклада исходной и эквивалентной неоднородности следует, что

$$\mathbf{D}^* = s_f D_1 \mathbf{I}. \quad (33)$$

Увеличение параметра s_f приводит к увеличению диффузионной проницаемости эквивалентной неоднородности. В случае $s_f = 1$, соответствующем отсутствию скачка, тензоры диффузионной проницаемости эквивалентной и исходной неоднородности совпадают. В предельном случае, когда $s_f \rightarrow \infty$, эквивалентная неоднородность характеризуется бесконечной проницаемостью независимо от значения D_1 . Величина $s_f \alpha$ может принимать значение, равное единице, и тогда $D^*/D_0 = s_f \alpha = 1$, что в конечном счете означает, что свойства гомогенизированного материала будут совпадать со свойствами матрицы. То есть происходит «нивелирование» плохой/хорошей проницаемости неоднородности наличием скачка нормальной компоненты потока.

Можно показать, что при моделировании неидеального контакта посредством рассмотрения суперпроводящего покрытия у неоднородности из равенства тензоров вклада такой неоднородности и эквивалентной следует, что последняя характеризуется в общем случае ортотропным тензором диффузионной проницаемости. Анализ существенно упрощается в случае сферических неоднородностей. Тогда

$$\mathbf{D}^* = D_1 \left(1 + \frac{2\lambda}{D_1 a} \right) \mathbf{I}. \quad (34)$$

Увеличение параметра λ приводит к увеличению диффузионной проницаемости эквивалентной неоднородности.

Сравнивая выражения (33) и (34), легко заметить, что два подхода к учету рассматриваемого типа неидеального контакта дают один и тот же результат при выполнении следующего равенства:

$$s_f = 1 + (2\lambda) / (D_1 a). \quad (35)$$

В случае $\lambda = 0$ (при отсутствии суперпроводящего покрытия), $s_f = 1$ (отсутствует скачок нормальной компоненты потока). Увеличение λ приводит к увеличению скачка. Поскольку параметр $\lambda \geq 0$, параметр s_f также должен быть больше или равен единице, т. е. величина потока со стороны матрицы может быть только больше потока со стороны неоднородности, что в случае диффузии соответствует случаю образования каналов ускоренной диффузии при растрескивании/отслоениях.

Возвращаясь к общему случаю эллипсоидальной неоднородности, заметим, что попытки вычисления параметра s_f через величину λ приводят к разным результатам при сравнении разных компонент ортотропного тензора вклада эквивалентной неоднородности. Два подхода дают качественно разные результаты, интерпретация которых требует проведения отдельных исследований, выходящих за рамки работы.

Перейдем к обсуждению случая неидеального контакта, при котором имеет место нарушение непрерывности поля концентрации. Такой случай можно моделировать либо непосредственно заданием скачка концентрации, либо согласно [17]

наличием изолирующего слоя. Тогда из равенства тензоров вклада исходной и эквивалентной неоднородностей следует, что в случае учета наличия неидеального контакта посредством задания скачка концентрации

$$\mathbf{D}^* = (D_1/s_c)\mathbf{I}. \quad (36)$$

Увеличение параметра s_c приводит к уменьшению диффузионной проницаемости эквивалентной неоднородности. В случае $s_c = 1$, соответствующему отсутствию скачка, тензоры диффузионной проницаемости эквивалентной и реальной неоднородности совпадают. В случае $s_c > 1$ диффузионная проницаемость эквивалентной неоднородности меньше соответствующей проводимости реальной неоднородности с неидеальным контактом, что соответствует физическим представлениям, поскольку наличие скачка приводит к тому, что диффузانت проникает в неоднородность в меньшей степени. Соответственно, чтобы добиться такого же эффекта при рассмотрении неоднородности с идеальным контактом, необходимо уменьшить ее массопроницаемость. В случае $s_c < 1$ диффузионная проницаемость эквивалентной неоднородности больше соответствует проницаемости реальной неоднородности с неидеальным контактом, что также соответствует физике процесса, поскольку наличие скачка в этом случае ведет к увеличению концентрации внутри неоднородности, чего можно добиться посредством увеличения ее проницаемости. При $\alpha/s_c = 1$, $D^*/D_0 = 1$.

При моделировании неидеального контакта посредством рассмотрения изолирующего покрытия, эквивалентная неоднородность характеризуется в общем случае ортотропным тензором диффузии, компоненты которого зависят от формы неоднородности. Тензор становится изотропным в случае сферической неоднородности, рассмотрением которой далее и ограничимся. Тогда

$$\mathbf{D}^* = D_1 \frac{1}{1 + (D_1 R/a)} \mathbf{I}. \quad (37)$$

Увеличение параметра R приводит к уменьшению диффузионной проницаемости эквивалентной неоднородности.

Сравнивая выражения (36) и (37), нетрудно убедиться, что два подхода к учету рассматриваемого типа неидеального контакта дают один и тот же результат, если

$$s_c = 1 + (D_1 R/a). \quad (38)$$

При $R = 0$ (в отсутствие изолирующего покрытия), $s_c = 1$ (скачок концентрации отсутствует). Увеличение R приводит к увеличению скачка концентрации. Положительность R влечет за собой требование к величине параметра сегрегации: $s_c \geq 1$. Такое условие накладывает ограничения на применимость моделей, а именно: они могут использоваться только при описании оседания примеси с внешней стороны границы раздела фаз, но не внутри неоднородностей. Таким образом, такое характерное для диффузионного процесса явление, как оседание диффузанта в порах необходимо моделировать либо иными способами, либо исключительно в рамках подхода, в котором скачок концентрации задается напрямую (см. раздел 3.1).

4. Обобщенные оценки Хашина — Штрикмана. Обобщим оценки Хашина — Штрикмана [2], представляющие собой верхнюю и нижнюю оценку значений

эффективных свойств изотропного на макроуровне материала. Заменяв неоднородность с неидеальным контактом эквивалентной неоднородностью с идеальными контактами, преобразуем оценки следующим образом:

$$s_f \alpha + \frac{1 - \phi}{\frac{\phi}{3s_f \alpha} + \frac{1}{1 - s_f \alpha}} \leq \frac{D^{\text{eff}}}{D_0} \leq 1 + \frac{\phi}{\frac{1 - \phi}{3} + \frac{1}{s_f \alpha - 1}} \quad (39)$$

в случае материала с неидеальными контактами, при которых имеет место образование ускоренных путей диффузии, и

$$\frac{\alpha}{s_c} + \frac{1 - \phi}{\frac{\phi}{3\frac{\alpha}{s_c}} + \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{s_c}}} \leq \frac{D^{\text{eff}}}{D_0} \leq 1 + \frac{\phi}{\frac{1 - \phi}{3} + \frac{1}{\frac{\alpha}{s_c} - 1}} \quad (40)$$

в случае материала с неидеальными контактами, при которых наблюдается скопление примеси на границе раздела фаз. Здесь ϕ — объемная доля неоднородностей.

В неравенствах (39), (40) для однозначности рассмотрен случай, когда $D_1^* < D_0$. В случае $D_1^* > D_0$ выражения останутся прежними, но верхняя и нижняя оценки поменяются местами. Подчеркнем, что сравниваться между собой должны именно значения коэффициентов диффузии для матрицы и для эквивалентной, а не исходной, неоднородности, поскольку одновременно могут выполняться следующие условия: $D_1^* > D_0$ и $D_1 < D_0$. В частности, именно такая ситуация может иметь место при моделировании неидеального контакта либо посредством задания скачка нормальной компоненты потока, либо посредством рассмотрения суперпроводящего покрытия (см. пояснения в тексте в разделе 3).

Аналогично посредством замены неоднородности с неидеальным контактом эквивалентной могут быть обобщены и различные методы гомогенизации.

5. Эффективная диффузионная проницаемость поликристалла. Проведем анализ влияния неидеальных контактов, моделируемых в рамках разных подходов, на эффективную диффузионную проницаемость поликристалла. Рассмотрим двухфазный материал, матрица которого представляет собой границы зерен, а изолированные неоднородности — зерна, при этом $\alpha = D_1/D_0 < 1$ (примем для определенности $\alpha = 0.2$). В поликристаллах могут возникать неидеальные контакты обоих рассмотренных в статье типов. Так, за счет растрескивания могут образовываться дополнительные ускоренные пути диффузии, моделируемые либо посредством задания скачка нормальной компоненты потока, либо за счет рассмотрения суперпроводящего покрытия. Характерное для массопереноса явление оседания примеси в несплошностях, в частности, на границах зерен, может моделироваться либо посредством задания скачка концентрации, либо за счет рассмотрения изолирующего покрытия.

Обобщенные по формуле (39) оценки представлены на рис. 1. При отсутствии неидеальных контактов ($s_f = 1$) увеличение объемной доли неоднородностей ведет к уменьшению эффективной диффузионной проницаемости. В случае наличия неидеального контакта поведение функции зависит от величины $s_f \alpha$. Когда $s_f \alpha < 1$, эквивалентная неоднородность характеризуется коэффициентом диффузии $D^* < D_0$, и ее присутствие приводит к уменьшению эффективных свойств (см. график при $s_f = 4$). В случае $s_f \alpha > 1$, $D^* > D_0$, в результате чего эффективные свойства гомогенизированного материала увеличиваются (см. графики при $s_f = 10$, $s_f = 20$).

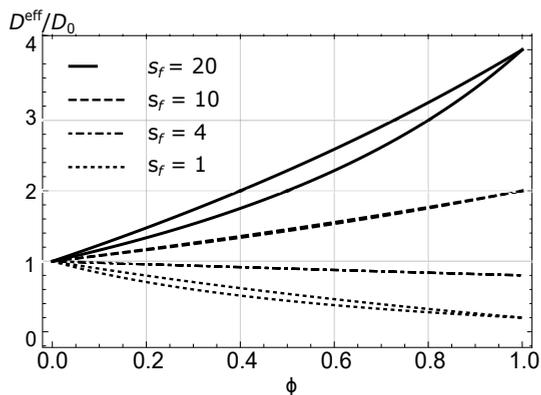


Рис. 1. Оценки Хашина — Штрикмана при наличии растрескивания.

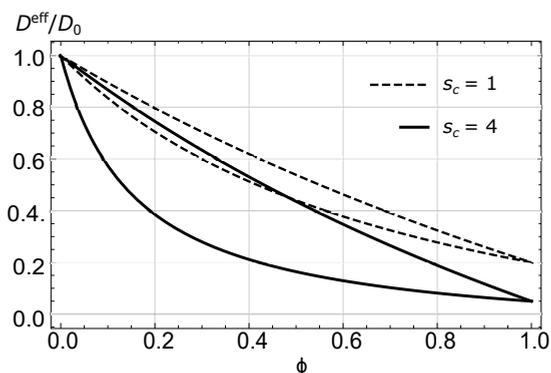


Рис. 2. Оценки Хашина — Штрикмана при наличии сегрегации.

Чем больше $s_f \alpha$ отличается от единицы (т. е. чем больше D^* отличается от D_0), тем шире границы области допустимых значений эффективных свойств.

Обобщенные по формуле (40) оценки представлены на рис. 2. Поскольку отношение α/s_c всегда меньше единицы, D^* всегда меньше D_0 , и присутствие такой эквивалентной неоднородности приводит только к уменьшению эффективной диффузионной проницаемости. Увеличение s_c приводит к большему контрасту свойств эквивалентной неоднородности и матрицы и расширению границ области допустимых значений эффективных свойств.

6. Заключение. В работе обобщены способы учета неидеальных контактов при определении эффективных свойств материала. На примере материала со сферическими неоднородностями проведено сравнение двух подходов, предложенных в литературе в контексте описания разных физических процессов: подхода, в рамках которого напрямую задается скачок поля, и подхода, в котором в рассмотрение вводится неоднородность с покрытием, обладающим экстремальными свойствами. Проведена интерпретация полученных результатов на примере задачи диффузии, в которой неидеальные контакты могут возникать по разным причинам: как в связи с наличием растрескивания, приводящего к появлению обходных ускоренных путей

диффузии, так и вследствие характерного для массопереноса эффекта сегрегации, заключающегося в оседании примеси на границе раздела фаз. Показана ограниченность применимости подходов к описанию эффекта оседания диффузанта внутри неоднородностей.

Литература

1. Kanaun S.K., Levin V.M. Effective field method in mechanics of matrix composite materials. *Advances in mathematical modelling of composite materials* **1**(58) (1994). https://doi.org/10.1142/9789814354219_0001
2. Kachanov M., Sevostianov I. *Micromechanics of materials, with applications*. Cham, Springer (2018).
3. Zhang Y., Liu L. On diffusion in heterogeneous media *American Journal of Science* **312**(9), 1028–1047 (2012). <https://doi.org/10.2475/09.2012.03>
4. Бокштейн Б. С., Магидсон И. А., Светлов И. Л. О диффузии в объеме и по границам зерен. *Физика металлов и металловедение* **6**(6), 1040–1052 (1958).
5. Kaur I., Mishin Y., Gust W. *Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion*. John Wiley (1995).
6. Kalnin J.R., Kotomin E.A., Maier J. Calculations of the effective diffusion coefficient for inhomogeneous media. *Journal of physics and chemistry of solids* **63**(3), 449–456 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(01\)00159-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00159-7)
7. Belova I.V., Murch G.E. Calculation of the effective conductivity and diffusivity in composite solid electrolytes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66**(5), 722–728 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.09.009>
8. Knyazeva A. G., Grabovetskaya G. P., Mishin I. P., Sevostianov I. On the micromechanical modelling of the effective diffusion coefficient of a polycrystalline material. *Philosophical Magazine* **95**(19), 2046–2066 (2015). <https://doi.org/10.1080/14786435.2015.1046965>
9. Frolova K.P., Vilchevskaya E.N. Effective diffusivity of transversely isotropic material with embedded pores. *Materials Physics & Mechanics* **47**(6), 937–950 (2021). https://doi.org/10.18149/MPM.4762021_12
10. Miloh T., Benveniste Y. On the effective conductivity of composites with ellipsoidal inhomogeneities and highly conducting interfaces. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **455** (1987), 2687–2706 (1999). <https://doi.org/10.1098/rspa.1999.0422>
11. Duan H.L., Karihaloo B.L. Effective thermal conductivities of heterogeneous media containing multiple imperfectly bonded inclusions. *Physical Review B*. **75**(6), 064206 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.064206>
12. Kushch V. I., Sevostianov I., Belyaev A. S. Effective conductivity of spheroidal particle composite with imperfect interfaces: Complete solutions for periodic and random micro structures. *Mechanics of Materials* **89**, 1–11 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2015.05.010>
13. Endres A.L., Knight R. J. A model for incorporating surface phenomena into the dielectric response of a heterogeneous medium. *Journal of colloid and interface science* **157**(2), 418–425 (1993). <https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1204>
14. Levin V., Markov M. Effective thermal conductivity of micro-inhomogeneous media containing imperfectly bonded ellipsoidal inclusions. *International Journal of Engineering Science* **109**, 202–215 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2016.09.012>
15. Hill R. Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **11**(5), 357–372 (1963). [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(63\)90036-X](https://doi.org/10.1016/0022-5096(63)90036-X)
16. Fricke H. Mathematical treatment of the electric conductivity and capacity of disperse systems I. The electric conductivity of a suspension of homogeneous spheroids. *Physical Review* **24**(5), 575 (1924). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.24.575>
17. Markov K. Z. *Elementary micromechanics of heterogeneous media*. Birkhauser, Boston (2000).

Статья поступила в редакцию 23 марта 2023 г.;
доработана 17 мая 2023 г.;
рекомендована к печати 18 мая 2023 г.

Контактная информация:

Фролова Ксения Петровна — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.; fkr@ipme.ru

Вильчевская Елена Никитична — д-р физ.-мат. наук, доц., вед. науч. сотр.; ven@ipme.ru

Полянский Владимир Анатольевич — д-р техн. наук; vapol@mail.ru

Modeling of imperfect contacts in determining the effective diffusion permeability

K. P. Frolova, E. N. Vilchevskaya, V. A. Polyanskiy

Institute for Problems in Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences, 61, Bolshoy pr. V. O., St. Petersburg, 199178, Russian Federation

For citation: Frolova K. P., Vilchevskaya E. N., Polyanskiy V. A. Modeling of imperfect contacts in determining the effective diffusion permeability. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, 2023, vol. 10 (68), issue 4, pp. 650–664. <https://doi.org/10.21638/spbu01.2023.405> (In Russian)

The work develops a universal approach to accounting for imperfect contacts in determining the effective properties of various nature, namely, effective diffusivity, thermal and electrical conductivity. Imperfect contacts take place when fields at the microlevel are not continuous. The possibility of creating a unified approach is due to the similarity of the governing equations. At the same time, the appearance of imperfect contacts can be caused by microstructural features and by the specifics of the process itself. For concreteness, the effective diffusion permeability is determined, since various reasons for the appearance of imperfect contacts can be considered. The reasons can be associated both with the formation of structural defects and with the presence of the specific segregation effect. The paper generalizes and compares two approaches to accounting for imperfect contacts. In the first case, a field jump is set. In the second case, an inhomogeneity with a thin coating possessing extreme properties is introduced. A comprehensive analysis is carried out on the example of a material with spherical inhomogeneities. Analytical expressions for contribution tensor of the equivalent inhomogeneity are obtained, which results in simplification of generalization of various homogenization methods.

Keywords: effective properties, inhomogeneity, imperfect contacts, segregation, diffusivity.

References

1. Kanaun S.K., Levin V.M. Effective field method in mechanics of matrix composite materials. *Advances in mathematical modelling of composite materials* **1**(58) (1994). https://doi.org/10.1142/9789814354219_0001
2. Kachanov M., Sevostianov I. *Micromechanics of materials, with applications*. Cham, Springer (2018).
3. Zhang Y., Liu L. On diffusion in heterogeneous media *American Journal of Science* **312**(9), 1028–1047 (2012). <https://doi.org/10.2475/09.2012.03>
4. Bokstein B.S., Magidson I.A., Svetlov I.L. On diffusion in volume and along grain boundaries. *Physics of metals and metallography* **6**(6), 1040–1052 (1958). (In Russian)
5. Kaur I., Mishin Y., Gust W. *Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion*. John Wiley (1995).
6. Kalnin J.R., Kotomin E.A., Maier J. Calculations of the effective diffusion coefficient for inhomogeneous media. *Journal of physics and chemistry of solids* **63**(3), 449–456 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(01\)00159-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00159-7)
7. Belova I.V., Murch G.E. Calculation of the effective conductivity and diffusivity in composite solid electrolytes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66**(5), 722–728 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.09.009>

8. Knyazeva A. G., Grabovetskaya G. P., Mishin I. P., Sevostianov I. On the micromechanical modelling of the effective diffusion coefficient of a polycrystalline material. *Philosophical Magazine* **95** (19), 2046–2066 (2015). <https://doi.org/10.1080/14786435.2015.1046965>
9. Frolova K. P., Vilchevskaya E. N. Effective diffusivity of transversely isotropic material with embedded pores. *Materials Physics & Mechanics* **47** (6), 937–950 (2021). https://doi.org/10.18149/MPM.4762021_12
10. Miloh T., Benveniste Y. On the effective conductivity of composites with ellipsoidal inhomogeneities and highly conducting interfaces. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **455** (1987), 2687–2706 (1999). <https://doi.org/10.1098/rspa.1999.0422>
11. Duan H. L., Karihaloo B. L. Effective thermal conductivities of heterogeneous media containing multiple imperfectly bonded inclusions. *Physical Review B*. **75** (6), 064206 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.064206>
12. Kushch V. I., Sevostianov I., Belyaev A. S. Effective conductivity of spheroidal particle composite with imperfect interfaces: Complete solutions for periodic and random micro structures. *Mechanics of Materials* **89**, 1–11 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2015.05.010>
13. Endres A. L., Knight R. J. A model for incorporating surface phenomena into the dielectric response of a heterogeneous medium. *Journal of colloid and interface science* **157** (2), 418–425 (1993). <https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1204>
14. Levin V., Markov M. Effective thermal conductivity of micro-inhomogeneous media containing imperfectly bonded ellipsoidal inclusions. *International Journal of Engineering Science* **109**, 202–215 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2016.09.012>
15. Hill R. Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **11** (5), 357–372 (1963). [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(63\)90036-X](https://doi.org/10.1016/0022-5096(63)90036-X)
16. Fricke H. A mathematical treatment of the electric conductivity and capacity of disperse systems I. The electric conductivity of a suspension of homogeneous spheroids. *Physical Review* **24** (5) 575 (1924). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.24.575>
17. Markov K. Z. *Elementary micromechanics of heterogeneous media*. Birkhauser, Boston (2000).

Received: March 23, 2023

Revised: May 17, 2023

Accepted: May 18, 2023

Authors' information:

Ksenia P. Frolova — fkp@ipme.ru

Elena N. Vilchevskaya — ven@ipme.ru

Vladimir A. Polyanskiy — vapol@mail.ru