PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 25, No. 2 (2024) pp. 406-412
Section: Chemistry

DOI: 10.15330/pcss.25.2.406-412

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 25, № 2 (2024) С. 406-412
Хімічні науки

PACS: 05.70.Ln, 64.60.Bd, 64.70.Kd, 64.75.Op, 66.30.Fq, 81.10.Jt, 81.30.Kf

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

С. Бобирь[1], Й. Одквіст[2]

Кінетика дифузії в багатокомпонентній термодинамічній системі при малих відхиленнях від рівноважного стану

[1] *Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАНУ, м. Дніпро, Україна, svbobyr07@gmail.com*
[2]*Королівський технологічний інститут КТН, Стокгольм, Швеція, odqvist@kth.se*

Теорія дифузійних процесів у твердих тілах за останні десятиліття досягла значних результатів, але розробка методів розрахунку дифузії в багатокомпонентній термодинамічній системі залишається актуальною задачею. Значний інтерес представляють проблеми дифузії в твердих і рідких розчинах з малими відхиленнями від стану рівноваги, або флуктуаціями. У роботі розроблено загальну методику розрахунку дифузійних потоків у багатокомпонентній термодинамічній системі при малих відхиленнях від рівноважного стану. Встановлено зв'язок між механічним підходом до аналізу узагальнених систем і феноменологічними рівняннями нерівноважної термодинаміки. Наведено приклади використання розробленої методики для аналізу карбідних перетворень у хромистій сталі.

Ключові слова: нерівноважна термодинаміка, варіаційні принципи, дифузійні потоки, рівняння руху, карбідні перетворення, хромиста сталь.

Подано до редакції 24.01.2024; прийнято до друку11.06.2024.

Вступ

Для аналізу дифузійних процесів у складній термодинамічній системі зазвичай використовують математичний апарат нерівноважної термодинаміки та фазово-польового моделювання [1-3].

У загальному вигляді термодинамічні рівняння руху мають вигляд [1,3]:

$$J_i = \sum_{k=1}^{N} L_{ik} X_k \text{ (i=1,..,N)}, \quad (1)$$

Де J_i є потоки; X_k – термодинамічні сили; $L_{ik} = L_{ki}$ – кінетичні коефіцієнти Онзагера; i,k – номери зарядів (концентрації компонентів).

Основними рушійними силами дифузії в нерівноважній термодинаміці є градієнти хімічних потенціалів μ_i компонентів системи [4-6]:

$$Xi = -\nabla \mu_i. \quad (2)$$

Відповідно до положень, розроблених у фазово-польовому моделюванні, хімічні потенціали, у свою чергу, пов’язані з енергією Гіббса G рівняннями [7]:

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial C_i}, \quad (3)$$

Теорія дифузії в металевих сплавах з вакансійним механізмом міграції атомів була розроблена Даркеном [4]. Основні обмеження цієї теорії пов'язані з необхідністю діагональності матриці Онзагера та умови рівноваги для концентрації вакансій [5, 6].

У роботі [6] кінетику дифузії в біметалевій системі розглядали з урахуванням недіагональних коефіцієнтів матриці Онзагера. Термодинамічний потенціал у цій роботі був представлений у вигляді:

$$\mu_i = \mu_i^0 = RT\ ln\ ln\ (\gamma_i C_i), \quad (4)$$

де C_i – концентрація і-елемента; γ_i – коефіцієнт активності і-го елемента, який вважається залежним від тієї ж концентрації C_i.

Рівняння для дифузійних потоків системи містить, як правило, невідомі коефіцієнти активності

елементів і вакансій та їх похідних по концентраціях, що надзвичайно ускладнює знаходження значень прямих і перехресних коефіцієнтів. У [6] знайдено вирази для перехресних коефіцієнтів для ідеального твердого розчину.

Розрахунок потоків у системі за запропонованим методом є дуже трудомісткою задачею з великою кількістю невідомих залежностей коефіцієнтів активності елементів від концентрації. Подібні труднощі виникають у фазово-польовому моделюванні [2, 7].

Дуже часто в матеріалознавстві виникає проблема знаходження потоків елементів у часі у взаємодіючих фазах. При цьому розподілом концентрацій у просторі можна знехтувати, а системи розглядати як складені [8-10]. При розгляді переривчастих систем, тобто систем, що містять кілька фаз, між якими проходять потоки елементів і вакансій, як термодинамічні сили можна використовувати кінцеві різниці хімічних потенціалів ($-\Delta\mu_i$) [8-10].

У [8] розраховано значення дифузійних потоків у системі Fe – C – Cr з урахуванням перехресних коефіцієнтів у початковий момент часу. У [9] отримано рівняння, що описують кінетику процесу дифузії в системі, що складається з двох фаз і трьох елементів.

Теорія дифузійних процесів у твердих тілах має інтенсивний розвиток в останні роки, як видно з робіт [10-19], проте розробка методів розрахунку дифузії в багатокомпонентній термодинамічній системі залишається актуальною задачею.

Особливий інтерес становлять задачі дифузії в твердих і рідких розчинах з малими відхиленнями від рівноважного стану, або флуктуаціями [19, 20]

Метою даної роботи є отримання рівнянь кінетичної дифузії для малих відхилень композитної термодинамічної системи від рівноважного стану та використання їх для аналізу карбідного перетворення у хромистій сталі.

I. Кінетичні рівняння багатокомпонентної термодинамічної системи

Для опису нашої термодинамічної системи використаємо елементи теорії малих коливань узагальненої механічної системи [21].

Ми визначимо стан рівноваги термодинамічної системи як стан, що описується набором узагальнених координат $q_k^{(0)}$, для котрого

$$\dot{q}_k = 0 \text{ в } q_k = q_k^{(0)}, \qquad (5)$$

Крім того, всі вищі похідні звертаються в нуль. У цьому стані ентропія та енергія Гіббса мають екстремальні значення.

Це також означає, що якщо всі координати системи дорівнюють узагальненим координатам $q_k = q_k^{(0)}$, то система перебуває в рівновазі при заданих зовнішніх параметрах температури і тиску, тобто виконання умови (5) при $t = t_0$ має призвести до виконання рівності $q_k = q_k^{(0)}$ у будь-який наступний час. Будемо також вважати, що узагальнені координати пов'язані з концентраціями наступним чином:

$$q_k = C_k - C_k^0, \qquad (6)$$

Де C_k^0 - рівноважне значення концентрації компонента в обраній частині системи.

Кінетику дифузії в нашій багатокомпонентній термодинамічній системі можна описати системою диференціальних рівнянь [2, 7, 11, 15]:

$$\dot{q}_i = -\nabla\left(\sum_{k=1}^{N} L_{ik}\nabla\left(\frac{\partial G}{\partial q_k}\right)\right), \qquad (7)$$

де ∇ - градієнт.

При спрощенні системи до перервної будемо враховувати дифузію по одній координаті. Замінюючи градієнти кінцевими різницями вздовж однієї координатної осі, рівняння (7) можна представити у вигляді

$$\dot{q}_i = -\frac{1}{\Delta x \times \Delta X}\Delta j\left(\sum_{k=1}^{N} L_{ik}\frac{1}{\Delta x}\Delta\left(\frac{\partial G}{\partial q_k}\right)\right), \qquad (8)$$

де Δ – різниця хімічних потенціалів між двома частинами системи, Δx – відстань між двома частинами системи, Δj – різниця потоків між двома точками, ΔX – відстань між двома точками системи для потоків . У загальному випадку будемо вважати, що обрані точки для потенціалів і потоків різні і, відповідно, різні відстані між точками (рис. 1).

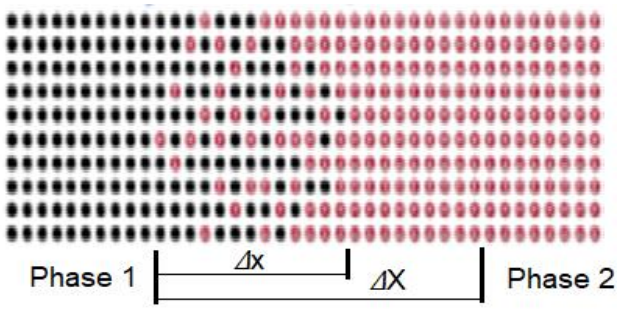


Рис. 1. Схема двофазної системи.

У рівнянні (8) поставимо в дужки знак різниці хімічних потенціалів, відносячи його до термодинамічного потенціалу, а знак різниці потоків опустимо, оскільки вираз у дужках уже визначає різницю потоків між частинами системи.

З рівнянь руху (8) отримуємо таку систему диференціальних рівнянь першого порядку, що описують кінетику термодинамічної системи при малих відхиленнях від положення рівноваги:

$$\dot{q}_i = -\frac{1}{\Delta x \times \Delta X}\sum_{k=1}^{N} L_{ik}\frac{\partial \Delta G}{\partial q_k}. \qquad (9)$$

З умов (8), які визначають умови рівноваги, і рівнянь руху (9) випливає, що необхідними умовами рівноваги є рівності:

$$\frac{\partial G}{\partial q_k} = 0, \text{ при } q_k = q_k^{(0)}, \; k=1,\ldots,N \qquad (10)$$

Для механічної системи в стані стійкої рівноваги значення потенціальної функції має абсолютний мінімум [21]. Для термодинамічної системи в стані рівноваги термодинамічний потенціал G теж має екстремум [2].

Далі розглянемо малі відхилення від стану рівноваги, коли значення q_k будуть малими, і ми можемо використати розкладання в ряд на ці величини, обмежуючись кількома першими членами. Тоді вираз для термодинамічного потенціалу можна записати так:

$$G(q_k) = G(q_{k0}) + \sum_k \left(\frac{\partial G}{\partial q_k}\right)_0 q_k + \frac{1}{2}\sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial q_k \partial q_л}\right)_0 q_k q_л + \ldots \qquad (11)$$

Враховуючи рівності (10) і опускаючи всі доданки третього порядку і вище, отримуємо вираз для термодинамічного потенціалу:

$$\Delta G = \frac{1}{2} b_{kl} q_k q_l, \qquad (12)$$

де $$b_{kl} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial q_k \partial q_l}\right)_0 = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial q_l}\right)_0. \qquad (13)$$

Рівняння (9) з урахуванням (13) приводять до таких основних рівнянь руху багатокомпонентної термодинамічної системи при малих відхиленнях від положення рівноваги:

$$\dot{q}_i = -\frac{1}{\Delta x \times \Delta X}\sum_{k=1}^{N} \sum_{l=1}^{N} L_{ik} b_{kl} q_l, \; i = 1,\ldots, N. \qquad (14)$$

У рівняння (14) необхідно підставити значення коефіцієнтів кінетичної провідності L_{ik} і силові коефіцієнти b_{kl}.

Як відомо [1, 3], прямі кінетичні коефіцієнти L_{ii} пов'язані з коефіцієнтами дифузії елементів D_i співвідношення:

$$L_{ii} = C_i D_i / RT, \qquad (15)$$

Перехресні коефіцієнти Онзагера для термодинамічної системи, що прагне до рівноваги, знаходяться за формулами, наведеними в [8-10]:

$$L_{ik} = L_{ki} = \pm\sqrt{L_{ii} \times L_{kk}}, \quad i,k = 1\ldots N \qquad (16)$$

Значення силового коефіцієнту b_{ik} у загальному випадку його слід знайти за формулою (13) з урахуванням залежності термодинамічного потенціалу від концентрації форми (4). Це значно ускладнює розрахунки і вимагає великої кількості експериментальних даних для визначення залежності коефіцієнтів активності від концентрації. Однак у стані системи, близькому до рівноваги, можна зробити наступні розумні припущення.

По-перше, будемо вважати, що взаємодія між різними елементами системи з достатньою точністю поблизу рівноваги визначається перехресними коефіцієнтами (16), а силові коефіцієнти

$$b_{ik} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial q_k}\right)_0 = 0, \; i \neq k \qquad (17)$$

Це означає, що залежність хімічних потенціалів μ_i від вмісту інших елементів у стані, близькому до рівноважного, незначна.

По-друге, залежність хімічного потенціалу μ_i від вмісту елемента біля рівноважного стану визначається його виразом для ідеального розчину, а різниця хімічних потенціалів визначається за формулою [1, 3]:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln C_i, \qquad (18)$$

Використовуючи (18) в рівнянні (17), знаходимо значення коефіцієнтів прямої сили:

$$b_{ii} = \frac{RT}{C_i^0}. \qquad (19)$$

Зараз повністю сформульована задача знаходження рівнянь кінетичної дифузії в багатокомпонентній системі. Підставляючи вирази (15) – (19) у рівняння руху (14), отримуємо таку систему диференціальних рівнянь:

$$\dot{q}_i = -\frac{1}{\Delta x \times \Delta X}\sum_{k=1}^{N} \frac{\sqrt{D_i C_i^0 D_k C_k^0}}{C_i^0} q_k. \qquad (20)$$

Для замкнутої термодинамічної системи необхідно також враховувати умову повноти концентрацій:

$$\sum_{k=1}^{N} C_k = 1, \text{ або, що те саме, } \sum_{k=1}^{N} q_k = 0. \qquad (21)$$

Одна зі змінних не є незалежною.

Система рівнянь (20) з урахуванням умови (21) дає змогу розрахувати кінетику дифузії елементів складеної багатокомпонентної термодинамічної системи за малих відхилень від рівноважного стану, насамперед флуктуацій або малих зовнішніх впливів. Умову малих відхилень можна записати у вигляді нерівності:

$$q_i < C_i^0. \qquad (22)$$

Нижче ми розглянемо нетривіальний приклад побудови кінетичних рівнянь для модельної сталі.

II. Кінетика перетворення карбіду в трикомпонентній системі Fe – C – Cr

Як приклад знайдемо розв'язки кінетичних

рівнянь для модельної сталі Fe – C – Cr з 0,15 % C і 5 % Cr, яка використовувалися раніше в [8, 9]. Вихідним станом цієї сталі є хром з концентрацією C^a_{Cr}=0.05 і вуглець з концентрацією C^a_C=0,007, концентрація заліза C^a_{Fe}= 0,943.

Ця сталь піддається гарту від 900°C з подальшим високим відпуском при температурі 600°C. На першому етапі відбувається утворення карбідів типу цементиту в результаті швидкої дифузії вуглецю з твердого розчину; цей процес був описаний раніше в роботі [9].

Розрахуємо кінетику перетворення карбіду $(Fe_{3-x},Cr_x)C \rightarrow (Fe_{3-x},Cr_{4+x})C_3$ що відбувається в такій сталі при температурі 600°C [9, 16, 22]. Будемо вважати, що в твердому α-розчині після завершення стадії швидкої дифузії вуглецю хром знаходиться з концентрацією C^a_{Cr}=0.05 і вуглець з концентрацією C^a_C= 0,002, концентрація заліза становить C^a_{Fe}= 0,948. У карбіді цементитного типу міститься хром з масовою часткою ~5% (концентрація 0,05) і вуглець з концентрацією C_C= 0,25, концентрація заліза в карбіді C_{Fe}= 0,7. Всього кількість карбідів типу цементиту становила відповідно 0,02 ат. одиниці. Цей карбід при температурі 600°C поступово перетворюється в особливий карбід $(Fe_{3-x}, Cr_{4+x})C_3$ з концентрацією $C_{Cr} \approx 0.4$ і вуглецю с C_C= 0,3, концентрація заліза в карбіді становить $C_{Fe}\approx$ 0,3 [9, 22]. При цьому концентрації елементів у твердому розчині змінюються до рівноважного значення для хрому $C^{a0}_{кр}$= 0,040 ($q_{кр}$= 0,01), C^{a0}_{Fe}= 0,959 (q_{Fe}= 0,011) і вуглецю з концентрацієюC^{a0}_C= 0,001 (q_C= 0,001).

Дифузія заліза в твердому розчині відбувається в напрямку збільшення його концентрації, тобто примусово [8, 9].

Як бачимо, умови малих відхилень для нашої системи (22) виконуються для хрому та заліза і не виконуються для вуглецю. Тому ми не можемо побудувати кінетичне рівняння для вуглецю. Нижче ми покажемо, як обійти цю складність.

Температурні залежності коефіцієнтів дифузії хрому та вуглецю в легованому хромом фериті мають вигляд: $м^2/с$:

$$D^{\alpha}_{Fe} = 2.0 \times 10^{-4}\, exp\left[\frac{-251000}{RT}\right], \text{ [23]} \tag{23}$$

$$D^{\alpha}_{Cr} = 3.0 \times 10^{-4}\, exp\, exp\left[\frac{-306400}{RT}\right], \text{ [23]} \tag{24}$$

$$D^{\alpha}_{C} = 8.0 \times 10^{-7} exp\left[\frac{-84000}{RT}\right] + 2.2 \times 10^{-4} exp\left[\frac{-123000}{RT}\right]. \text{ [24]} \tag{24}$$

Для нашої термодинамічної системи необхідно також врахувати умову повноти концентрацій у твердому розчині (21), яку запишемо у вигляді (зміною концентрації вакансій знехтуємо):

$$q_{Fe} + q_C + q_{CR} = 0. \tag{25}$$

На другому етапі дифузії в нашій системі вуглець може дифундувати лише тоді, коли одночасно з ним, тобто повільно, зростає концентрація хрому в карбіді. Будемо вважати, вводячи ще одну додаткову умову, що потоки вуглецю і хрому узгоджені, і концентрація вуглецю в твердому розчині змінюється пропорційно зміні концентрацій хрому:

$$\dot{q}_C = \frac{q^0_C}{q^0_{Cr}}\dot{q}_{Cr} \tag{26}$$

Це друга стадія дифузії в нашій системі - стадія повільної дифузії вуглецю, але швидкої дифузії хрому та заліза.

На цьому етапі концентрації вуглецю, хрому та заліза прагнуть до своїх рівноважних концентрацій у карбіді та твердому розчині.

Кінетичні рівняння нашої термодинамічної системи мають вигляд:

$$\dot{q}_{Fe} = \frac{D_{Fe}}{s} q_{Fe} + \frac{\sqrt{D_{Fe}C^0_{Fe}D_{Cr}C^0_{Cr}}}{sC^0_{Fe}} q_{Cr} + \frac{\sqrt{D_{Fe}C^0_{Fe}D_C C^0_C}}{sC^0_{Fe}} q_C, \tag{27}$$

$$\dot{q}_{Cr} = \frac{D_{Cr}}{s} q_{Cr} + \frac{\sqrt{D_{Fe}C^0_{Fe}D_{Cr}C^0_{Cr}}}{sC^0_{Cr}} q_{Fe} + \frac{\sqrt{D_{Cr}C^0_{Cr}D_C C^0_C}}{sC^0_{Cr}} q_C \tag{28}$$

Система рівнянь (27)-(28) є узгодженою і дозволяє знайти зміну концентрацій у сталі з часом.

При температурі 600°C:

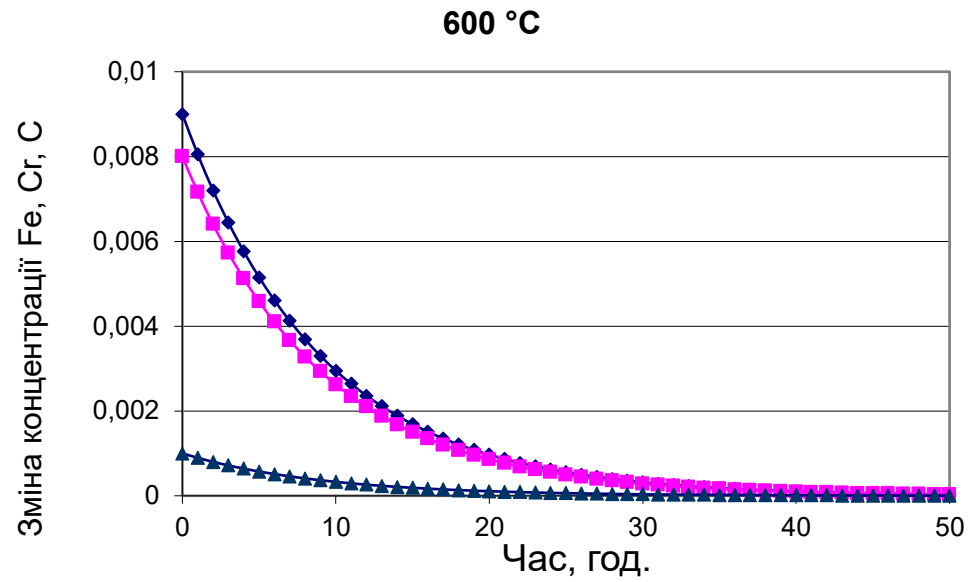
$D_1 = D^a_{Fe} \approx 1{,}0\cdot10^{-19}$ м^2/с; $D_2 = D^a_{Cr} \approx 1{,}0\cdot10^{-23}$ м^2/с; $D_3 = D^a_C \approx 2{,}0\cdot10^{-11}$ м^2/с.

Для чисельної оцінки ми також використовуємо значення $\Delta X = \Delta x = 1{,}0\times10^{-7}$ м.

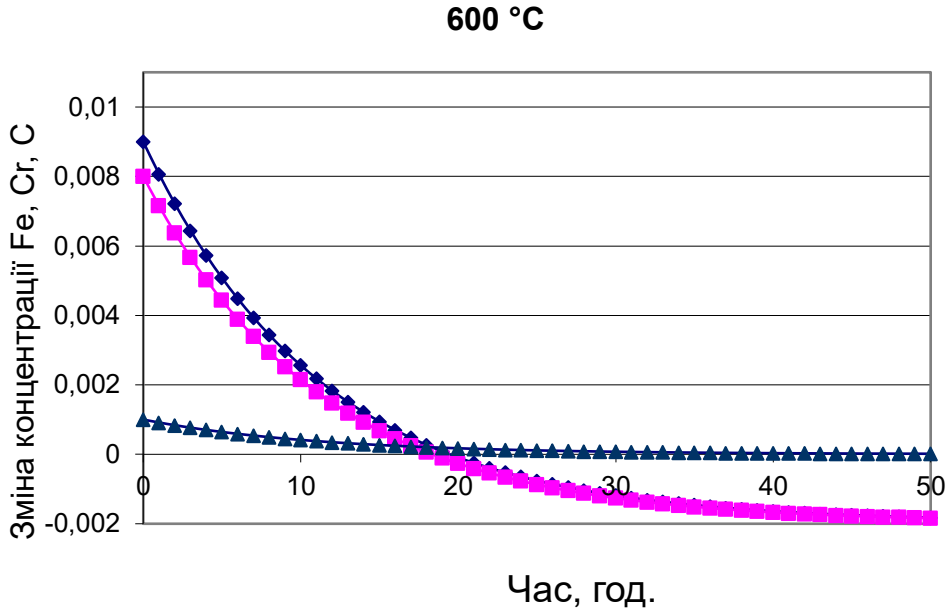
Нарешті ми отримуємо:

$$\dot{q}_{Fe} = -(1.0 \times 10^{-5} q_{Fe} + 2.0 \times 10^{-8} q_{Cr} + 4.5 \times 10^{-3} q_C), \tag{29}$$

$$\dot{q}_{Cr} = -(1.0 \times 10^{-9} q_{Cr} + 5.0 \times 10^{-7} q_{Fe} + 2.3 \times 10^{-4} q_C). \tag{30}$$



а



б

Рис. 2. Розрахункова зміна концентрацій елементів у твердому розчині:
а – при значенні $\dot{q}_C = 0.08\dot{q}_{Cr}$, b – при значенні $\dot{q}_C = 0.1\dot{q}_{Cr}$, концентрація Fe представлена синіми ромбами, Cr показана червоними квадратами, C представлено синіми трикутниками.

Чисельні розрахунки показують, що помітна дифузія хрому (63% q_0^{Cr}) на відстань $1{,}0\times10^{-7}$ м з розміром отриманих частинок карбіду ~$1{,}0\times10^{-7}$ м відбувається через ~10 годин (рис. 2).

Якщо співвідношення (26) не виконується, але є інший коефіцієнт пропорційності, то це призводить до рівноваги системи з іншими параметрами зміни компонентів. Таким чином, коливання концентрацій Fe і Cr при $\dot{q}_C = 0.1\dot{q}_{Cr}$, прагнуть до значень -0,002, тобто початкові варіації цих концентрацій набувають значень 0,011 для Fe та 0,09 для Cr. Дифузія хрому значно прискорюється в порівнянні з рівнянням дифузії (24) завдяки перехресному коефіцієнту в рівняннях (28) і (30) і практично завершується за час приблизно 50 годин. Дифузія вуглецю в нашому випадку відбувається повільно, супроводжуючи дифузію хрому, а дифузія заліза, взагалі кажучи, вимушена, оскільки відбувається в бік збільшення концентрації заліза.

Висновки

1. Розроблено загальну методику розрахунку дифузійних потоків у багатокомпонентній термодинамічній системі при малих відхиленнях від

рівноважного стану.

2. Встановлено зв'язок між механічним підходом до аналізу узагальнених систем і феноменологічними рівняннями нерівноважної термодинаміки.

3. Наведено приклади використання розробленої методики для аналізу карбідних перетворень у хромистій сталі.

4. Чисельні розрахунки показують, що помітна дифузія хрому в хромистій сталі при температурі 600°C з розміром отриманих частинок карбіду 10 мкм відбувається приблизно за 10 годин

Подяки

Цей проект фінансувався Шведським фондом стратегічних досліджень (SSF), контракт UKR22-0070. Хочу подякувати проф. Анніці Боргенстам та Любові Бєловій за підтримку цього проекту.

Бобирь С – провідний науковий співробітник Інституту чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України (ІЧМ НАНУ);
Одквіст Й. – декан факультету матеріалознавства та інженерії Королівського технологічного інституту КТН.

[1] S. Bokstein, Thermodynamics and kinetics in materials science: a short course. (Oxford University Press, 2005).
[2] O. Penrose and J.W. Cahn. *On the mathematical modelling of cellular (discontinuous) precipitation.* Discrete and continuous Dynamical System, 37, 963 (2017); https://doi.org/10.3934/dcds.2017040.
[3] S.V. Bobyr. *Using the principles of nonequilibrium thermodynamics for the analysis of phase transformations in iron-carbon alloys.* Non-Equilibirum Particle Dynamics (Intechopen, London, May 2019); https://doi.org/10.5772/Intechopen.83657.
[4] L.S. Darken. *Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems.* Trans. AIME, 175, 184 (1948).
[5] D. Arovas. Lecture Notes on Thermodynamics and Statistical Mechanics (A Work in Progress) (Department of Physics University of California, San Diego, October 2015).
[6] V.S. Eremeev. *Calculation of flows in a thermodynamic system taking into account the non-diagonal elements of the Onsager matrix.* Physics of Metals and Material Science, 45 (1), 19 (1978).
[7] M. Hillert. *On the driving force for diffusion Induced Grain Boundary Migration.* Scripta metallurgica Materiala, 17 (1), 237 (1983).
[8] S.V. Bobyr. *Calculation of Diffusion Flows for the Formation of Phases in Alloys Iron-Carbon-Alloying Element.* Physics and Chemistry of Solid State, 20 (2), 196 (2019); https://doi.org/10.15330/pcss.20.2.196-201.
[9] S.V. Bobyr. *Non-equilibrium thermodynamics model for calculating diffusion fluxes under phase transformations in alloy steels.* Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series, 66 (1), 28 (2021); https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-1-28-36.
[10] S.V. Bobyr, P.V. Krot. *Nonequilibrium Thermodynamic Analysis of Diffusion Processes in the Steel - Carbon Thin Film Tribological System.* Material Science & Engineering International Journal, 6 (1), 14 (2022); http://dx.doi.org/10.15406/mseij.2022.06.00174.
[11] N. Lecoq, H. Zapolsky, and P. Galenko, *Evolution of the structure factor in spinodal decomposition.* Eur. Phys. J. Spec. Top., 177, 165 (2009).
[12] D. Jou, J. Cases-Vezquez, G. Lebon. Extended Irreversible Thermodynamics. T. XVIII (Springer, London, 2010).
[13] T. Barkar, L. Hoglund, J. Odqvist and J. Agren. *Effect of concentration dependent gradient energy coefficient on spinodal decomposition n the Fe-Cr system.* Computational Material Science, 143, 446 (2018); http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.11.043.
[14] D. Mukherjee, H. Larsson, and J. Odqvist. *Phase-field modeling of diffusion induced grain boundary migration in binary alloys.* Computational Material Science, 184, 1 (2020); http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109914.
[15] A. Finel, Y. L. Bouar, B. Dabas, B. Appolaire, Y. Yamada, and T. Mohri. *Sharp Phase Field Method.* Phys. Rev. Let., 121 (2), 025501 (2018); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.025501.
[16] Chia-Ying Chou, N.H. Petterson, A. Durga, F. Zhang, Ch. Oikinomou, A. Borgenstam, J. Odqvist, G. Lindwall. *Precipitation Kinetics during Post-heat Treatment of an Additively Manufactured Hot-work Tool Steel.* Chia-Ying Chou. Doctoral Thesis in Material Science and Engineering (KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2023).
[17] R. Kozubski, G. E. Murch, I. V. Belova. Vacancy-Mediated Diffusion and Diffusion-Controlled Processes in Ordered Binary Intermetallics by Kinetic Monte Carlo Simulations. Diffusion Foundations, 29, 95 (2021); http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/DF.29.95.
[18] A.N. Gorban, H.P. Sargsyan, H.A. Wahab. *Quasichemical Models of Multicomponent Nonlinear Diffusion.* Mathematical Modelling of Natural Phenomena, 6 (5),184 (2011); https://doi.org/10.1051/mmnp/20116509.
[19] M. Hellmuth. Diffusion in solids (Intellect Publishing House, Moscow, 2011).
[20] Landau L. D., Lifshits E. M. Statistical physics. Part 1. - 5th edition. – (Fizmatlit, Moscow, 2005).
[21] D. ter Haar. Fundamentals of Hamiltonian mechanics (Nauka, Moscow, 1974).
[22] B. B. Vinokur. Carbide transformations in structural steels. Monograph. (Naukova Dumka, Kyiv, 1988).

[23] L.N. Larikov, V.I. Isachev. Diffusion in metals and alloys/Structure and properties of metals and alloys. Directory, – (Naukova Dumka, Kyiv, 1987).
[24] K. J. Homan. *Diffusion of carbon in α-iron.* Diffusion in metals with a body-centered lattice. Ed. S. Z. Bokshtein. (Metallurgy, Moscow,1969).

S. Bobyr[1], J. Odqvist[2]

Diffusion kinetics in a multicomponent thermodynamic system at small deviations from the equilibrium state

[1]Z.I. Nekrasov Iron and Steel Institute of NASU, Dnipro, Ukraine, svbobyr07@gmail.com
[2]KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, odqvist@kth.se

The theory of diffusion processes in solids has achieved significant results in recent decades, but the development of methods for calculating diffusion in a multicomponent thermodynamic system is still an urgent task. Problems of diffusion in solid and liquid solutions with small deviations from the equilibrium state, or fluctuations, are of significant interest. The work develops a general methodology for calculating diffusion flows in a multicomponent thermodynamic system for small deviations from the equilibrium state. A connection has been established between the mechanical approach to the analysis of generalized systems and the phenomenological equations of nonequilibrium thermodynamics. Examples are given of the use of the developed methodology for the analysis of carbide transformations in chromium steel.

Keywords: non-equilibrium thermodynamics, variational principles, diffusion fluxes, equations of motion, carbide transformations, chromium steel.