

PACS: 05.70.Ce, 05.70.Ln, 62.20.Mk

Л.С. Метлов<sup>1</sup>, А.В. Анциферов<sup>2</sup>

## НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА СИЛЬНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ВЕЩЕСТВО

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: metlov@mail.donbass.com

<sup>2</sup>Украинский государственный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт горной геологии, геомеханики и маркшейдерского дела НАН Украины  
ул. Челюскинцев, 291, г. Донецк, 83121, Украина

*Предложена термодинамическая модель интенсивного воздействия на вещество. Модель базируется на термодинамическом тождестве, которое следует из первого закона термодинамики и закона преобразования энергии по различным каналам диссипации. Для стационарного состояния построена замкнутая система термодинамических потенциалов, между которыми выполняются те же соотношения, что и для равновесных состояний в классической термодинамике. Объяснены причины уменьшения внутренней энергии в процессе энергетической «накачки» материала.*

### Введение

Сильное воздействие на вещество подразумевает такое воздействие, при котором существенны нелинейные эффекты и протекают необратимые процессы – перестройка внутренней структуры, активация и рост дефектной структуры, разрушение материала и т.д. Наиболее типичным примером сильного воздействия на вещество может служить обработка металлов методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [1]. В процессе ИПД активируется вся иерархическая цепочка дефектной структуры – точечные дефекты, отдельные дислокации, скопления дислокаций, дислокационные стенки, оборванные границы, высокоугловые границы зерен, микропоры, микротрещины и т.п. Вторым типичным примером сильного воздействия на вещество является разрушение квазихрупких материалов под влиянием статических нагрузок [2].

Основной (первый) закон термодинамики (фактически это закон сохранения энергии) можно записать в форме:

$$du = \delta a + \delta q_{\text{ext}} = \sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij} + T \delta s', \quad (1)$$

где  $u$ ,  $\delta a$ ,  $\delta q_{\text{ext}}$  – плотности соответственно внутренней энергии, работы внешних сил и теплоты, поступившей от внешних источников;  $\sigma_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$  – тензоры соответственно напряжений и деформаций;  $T$ ,  $s'$  – соответственно температура и энтропия только от внешних источников. В случае равновесных процессов приращения, стоящие в правых частях, являются полными дифференциалами  $\delta \varepsilon_{ij} = d\varepsilon_{ij}$ ,  $\delta s' \equiv \delta s = ds$ , где  $s$  – плотность полной энтропии.

### 1. Термодинамические тождества

Работу необратимых сил всегда можно представить как сумму обратимой (или упругой) и необратимой частей:

$$\sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij} = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + \sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij}^n. \quad (2)$$

Здесь учтено, что приращение упругой части тензора деформаций является полным дифференциалом. В силу закона сохранения энергии необратимая часть работы за счет внутренних процессов превращается в другие формы – энергию (теплоту) внутреннего разогрева и энергию дефектов

$$\sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij}^n \equiv T \delta s'' + \varphi dh, \quad (3)$$

где  $s''$  – энтропия от внутренних источников;  $\varphi$ ,  $h$  – соответственно средняя энергия и плотность дефектов. Сопоставляя слагаемые, параметр  $\varphi$  можно назвать статической температурой, а  $h$  – статической энтропией, в отличие от обычной (динамической) температуры и энтропии, связанной с атомарным движением.

Подставляя (3) и (2) в (1), получаем тождество

$$du = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + T ds + \varphi dh. \quad (4)$$

### 2. Неравновесная и стационарная термодинамика

Соотношение (4) справедливо, если процессы накачки и релаксации разделены во времени. Если они идут одновременно, то дополнительным слагаемым необходимо учесть тот факт, что не вся энтропия от внутренних источников успеваает прийти к равновесному распределению:

$$du = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + T ds' + \chi ds'' + \varphi dh. \quad (5)$$

Здесь первые два слагаемые описывают равновесные параметры системы, а последние два – неравновесные;  $\chi = \partial u / \partial s''$  – неравновесная температура вследствие неравномерности распределения тепла в окрестности внутренних источников энтропии. Параметры  $\varphi$  и  $h$  в момент активной генерации дефектов также следует считать неравновесными.

Энтропия  $s''$  и статическая энтропия  $h$  эволюционируют к своим равновесным значениям согласно уравнениям

$$\begin{aligned} \frac{\partial s''}{\partial t} &= \gamma_{s''} \frac{\partial u}{\partial s''} = \gamma_{s''} \chi, \\ \frac{\partial h}{\partial t} &= \gamma_h \left( \frac{\partial u}{\partial h} - \bar{\varphi} \right) = \gamma_h (\varphi - \bar{\varphi}). \end{aligned} \quad (6)$$

В уравнениях (6) стационарными являются точки  $\chi = 0$  и  $\varphi = \bar{\varphi}$ . Уравнения (6) представляют собой некоторые обобщения уравнения Ландау–Халатникова, обычно предназначенного для описания эволюции некоторого внутреннего параметра. Отличительной особенностью является то, что в уравнение, описывающее дефектную подсистему, введено некоторое смещение, благодаря которому стационарные точки уравнений (6) не совпадают с экстремумами термодинамического потенциала  $u$ .

Первое уравнение (6) задает эволюцию энтропии. В адиабатическом приближении  $\gamma_{s''} \gg \gamma_h$  энтропия будет быстрее принимать стационарные значения, а медленно меняющиеся нарушенность материала  $h$  и упругая часть тензора деформации  $\varepsilon_{ij}^e$  будут для нее управляющими параметрами. Если ограничиться квадратичным приближением

$$u = u_0 + \chi_0 s'' - \frac{1}{2} \chi_1 (s'')^2 + \dots, \quad (7)$$

то стационарное значение неравновесной энтропии будет равно

$$s''_{st} = \frac{\chi_0}{\chi_1}. \quad (8)$$

Коэффициенты разложения  $\chi_0$  и  $\chi_1$  зависят от констант материала и управляющих параметров. Кроме того, коэффициент  $\chi_0$  определяется прямой накачкой материала за счет той части необратимой работы, которая идет на внутренний разогрев. Второе уравнение (6) задает эволюцию статической энтропии. В адиабатическом приближении она будет зависеть от управляющего параметра  $\varepsilon_{ij}^e$  и от стационарного значения энтропии  $s''_{st}$ .

Таким образом, для стационарного режима будет справедливо соотношение

$$\varphi_{st} = \frac{\partial u}{\partial h_{st}} \equiv \bar{\varphi} \geq 0, \quad (9)$$

т.е. будут справедливы такие же формулы, как и в равновесной термодинамике. Следует понимать, что стационарный режим – это один из видов равновесного состояния. Необходимо отметить, что в стационарном состоянии  $\varphi_{st} > 0$ , в то время как обычные процедуры, использующие уравнение Ландау–Халатникова, требуют достижения нулевых значений параметров, тер-

модинамически сопряженного внутреннему параметру  $h$ . Величина  $\varphi_{st}$  в этом случае может пониматься как реальная физически измеряемая величина – избыточная средняя энергия дефекта, а не просто как обобщенная термодинамическая сила.

### 3. Термодинамика разрушения квазихрупких тел

Рассмотрим приложение описанной выше теории к конкретному процессу – разрушению квазихрупких тел под действием длительных нагрузок. Следует отметить, что в такой постановке полученные результаты могут быть полезны в проблеме повышения устойчивости горных выработок угольных шахт [2]. Совершая преобразование Лежандра над внутренней энергией по парам переменных  $Ts$  и  $\varphi h$ , выражение для дифференциала свободной энергии в случае изотермических процессов можно записать в виде

$$df = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e - h d\varphi. \quad (10)$$

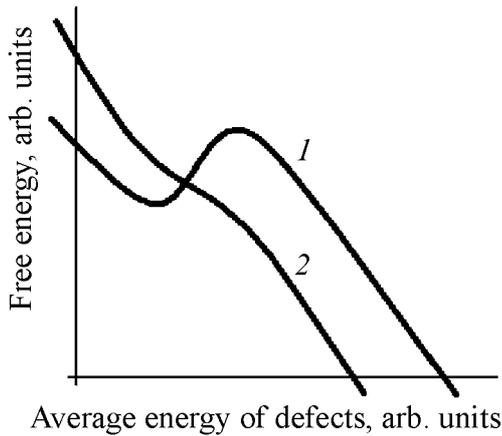
Раскладывая свободную энергию в ряд по ее аргументам вплоть до кубических слагаемых, получаем

$$f(\varepsilon_{ij}, \varphi) = f_0 - h_0 \varphi + \frac{1}{2} a \varphi^2 - \frac{1}{3} b \varphi^3 + \frac{1}{2} \lambda (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \mu (\varepsilon_{ij}^e)^2 - g \varphi \varepsilon_{ii}^e - \frac{1}{2} \bar{\lambda} \varphi (\varepsilon_{ii}^e)^2 - \bar{\mu} \varphi (\varepsilon_{ij}^e)^2 + e \varphi^2 \varepsilon_{ii}^e + \dots \quad (11)$$

Постоянная  $h_0$  описывает рост энергии микротрещины за счет «адсорбции» на ней дефектов более глубокого структурного уровня, возникающих вследствие необратимой работы внешних сил. Постоянная  $a$  характеризует уменьшение энергии  $\varphi$  в поле других микротрещин (в материале, эффективно ослабленном другими микротрещинами). Постоянная  $b$  отвечает за разрушение материала, при котором происходят существенное увеличение размеров дефектов за счет их слияния и рост их количества. Знак минус указывает на то, что энергия, запасенная микротрещинами в результате этого, оказывается потерянной для совершения работы.

График свободной энергии в данном приближении представляет собой кубическую параболу и схематически приведен на рисунке. В общем случае возможны две главные формы кубической параболы – с двумя экстремумами на графике (кривая 1) и монотонно спадающий график (кривая 2). Какой из двух типов кубической параболы будет реализован в конкретном случае, зависит от соотношения параметров материала и от величины и характера напряженного состояния (значения тензора  $\varepsilon_{ij}^e$ ).

Левый экстремум свободной энергии на кривой 2 представляет собой минимум, и соответствующее ему состояние устойчиво. Правый экстремум представляет собой максимум, и соответствующее ему состояние является неустойчивым, провоцирующим разрушение материала. Разница энергии в



**Рис.** Зависимости свободной энергии от средней энергии дефектов: 1 – с двумя экстремумами, 2 – ниспадающая

этих двух состояниях представляет собой энергетическую щель, или энергетический барьер. Наличие такого барьера служит предпосылкой для длительной устойчивости материала и выполненных из него конструкций. При переходе материала в напряженное состояние, описываемое свободной энергией (кривая 2), потенциальный барьер исчезает, и материал находится в состоянии медленного разрушения – типа крипа, что приведет в конечном итоге к его макроскопическому разрушению. Более подробно вопрос изложен в статье [3].

В заключение отметим то важное обстоятельство, что внутренняя энергия с ростом дефектности может как возрастать, так и убывать. Чтобы понять это обстоятельство, можно провести следующий мысленный эксперимент. Допустим, к некоторому образцу приложена внешняя постоянная нагрузка. Под ее действием над образцом будет совершена определенная работа, которая увеличит его внутреннюю энергию. Эта энергия будет аккумулирована полем упругих напряжений, которые уравновесят внешнюю нагрузку. Теперь представим, что вследствие флуктуации в некоторый момент времени в образце возник дефект. На его образование необходима дополнительная энергия, которую он позаимствует из поля упругих напряжений. При этом вокруг дефекта произойдет локальная разгрузка поля упругих напряжений. Казалось, при таком сценарии внутренняя энергия вообще не должна измениться – она только перераспределится за счет внутренних процессов. Но кроме энергетической составляющей при образовании дефекта важна еще и пространственная составляющая. Если образуется дефект более низкой плотности, то система должна освободить для него дополнительное пространство. Расширяясь при этом, она будет совершать работу против внешней силы, и ее внутренняя энергия будет уменьшаться. Образно выражаясь, система дважды платит за возникновение дефекта: первый раз – непосредственно заимствуя энергию на создание дефекта, второй раз – «налог» во внешнюю среду.

Если образуется дефект более высокой плотности, то система под действием внешней силы стремится занять освободившееся пространство и над ней совершается дополнительная работа, что увеличивает ее внутреннюю энергию.

### Выводы

Таким образом, предложена термодинамическая модель интенсивного воздействия на вещество. Модель базируется на термодинамическом тождестве, которое следует из первого закона термодинамики и закона преобразования энергии по различным каналам диссипации. Для стационарного состояния построена замкнутая система термодинамических потенциалов, между которыми выполняются те же соотношения, что и для равновесных состояний в классической термодинамике.

1. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков, Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций, ТЕАН, Донецк (2003).
2. М.П. Зборщик, В.В. Назимко, Охрана выработок глубоких шахт в зонах разгрузки, Техніка, Киев (1991).
3. Л.С. Метлов, Термодинамика сильных воздействий на вещество, ФТВД (2007) (в печати).

*L.S. Metlov, A.V. Antsyferov*

### NONEQUILIBRIUM THERMODYNAMICS OF SEVERE INFLUENCES ON A SUBSTANCE

A thermodynamic model of severe influence on a substance has been proposed. The model is based on thermodynamic identity which follows from the first law of thermodynamics and the law of energy transformation by different dissipation channels. A closed system of thermodynamic potentials, with relationships similar to those for equilibrium states in classical thermodynamics, has been constructed. Reasons of decrease in the internal energy during the energy «pumping» of the material have been explained.

**Fig.** Free energy as a function of the average energy of defects: 1 – with two extreme points, 2 – descending