

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

Л.С. Метлов

НЕРАВНОВЕСНАЯ ЭВОЛЮЦИОННАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 28 мая 2008 года

Проведено сравнение кинетических уравнений, полученных в рамках неравновесной эволюционной термодинамики (НЭТ), с кинетическими уравнениями, полученными в рамках ведущих теоретических описаний других авторов (Рыбин, Лихачев и др.) при рассмотрении формирования стационарной зеренной структуры в процессе интенсивной пластической деформации, а также с экспериментальными кинетическими кривыми Рыбина, Фирстова и др.

Введение

Ранее автором была развита теория НЭТ для твердых тел с дефектами [1–5]. Подход базируется на обобщении эволюционных уравнений Ландау на широкий спектр неравновесных параметров физических систем, которые связываются с наличием в твердом теле многоуровневой иерархии структурных дефектов. Система эволюционных уравнений естественным образом сочетается с основными законами термодинамики, что позволяет ввести обобщенное неравновесное стационарное состояние как аналог равновесного и систему неравновесных термодинамических потенциалов [4], которые обобщают систему равновесных термодинамических потенциалов [6] и некоторые виды неравновесных и синергетических потенциалов [7–9]. Теория предназначена для описания широкого круга неравновесных процессов в твердых телах. Она нашла применение для разработки частных моделей различных термодинамических процессов и циклов, таких как мегапластическая деформация (МПД), медленное разрушение квазихрупких тел, гистерезисные явления при γ - ϵ - и α - ϵ -фазовых переходах в сплавах железа, автоволновые переходы и колебания в аморфных материалах и т.д.

В настоящее время достигнуто качественное согласие с результатами экспериментальных исследований и другими теоретическими описаниями в части сравнения кинетических и гистерезисных кривых. Однако все ре-

зультаты были получены путем численного интегрирования эволюционных уравнений, аналитические решения которых в рамках НЭТ хотя бы для простейших случаев отсутствовали. В то же время получение аналитического решения эволюционных уравнений, по крайней мере в случае степенных представлений термодинамических потенциалов, не является сложной задачей.

1. Неравновесная эволюционная термодинамика твердых тел

В отличие от других агрегатных состояний твердое тело занимает самый нижний энергетический уровень, когда позиции атомов группируются вблизи равновесных положений. Самому глобальному минимуму энергии твердого тела, состоящего из атомов одного сорта, соответствует такая конфигурация, когда положения всех атомов соответствуют максимально возможному упорядочению (дальний порядок). Подобная идеальная структура возможна только для бесконечного монокристалла при нулевой температуре. Во всех остальных случаях имеются отклонения от идеального расположения, которые можно рассматривать как возбуждения системы. Уже простое тепловое движение является примером такого возбуждения, при котором атомы хоть и отклоняются от положений равновесия, но все же в среднем остаются вблизи них. Второй уровень «возбуждений» твердого тела образуют структурные дефекты. В этом случае атомы далеко уходят от равновесных положений, определяемых кристаллографической симметрией, и образуют следующий уровень равновесных конфигураций. Причем каждый вид дефекта образует свою специфическую равновесную конфигурацию, что фактически порождает многоуровневую организацию твердого тела. Эти отклонения могут быть настолько существенными, что происходит расслоение фазового пространства, когда в функции распределения вероятностей будут формироваться дополнительные пики, приводящие к необходимости прибегнуть для адекватного описания системы к введению таких понятий, как конфигурационная и неравновесная энтропия.

Закон сохранения энергии твердого тела u по внешним и внутренним степеням свободы можно записать в виде

$$du = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^e + Tds + \tilde{T}\delta\tilde{s} + \sum_{i=1}^N \varphi_i \delta h_i, \quad (1)$$

где σ_{ij} , ε_{ij}^e – соответственно напряжения и упругие деформации; T , s , \tilde{T} , \tilde{s} – равновесная и неравновесная (с тильдой) температура и энтропия; φ_i , h_i – соответственно энергия и плотность дефектов i -типа; N – число типов дефектов твердого тела. Все параметры, входящие в (1), являются наблюдаемыми и измеряемыми величинами. Эволюция неравновесных параметров \tilde{s} и h_i описывается системой эволюционных уравнений в форме

$$\begin{aligned} \tau_{\bar{s}} \frac{\partial \bar{s}}{\partial t} &= \frac{\partial u}{\partial \bar{s}} - \bar{T}, \\ \tau_{h_i} \frac{\partial h_i}{\partial t} &= \frac{\partial u}{\partial h_i} - \varphi_i, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\tau_{\bar{s}}$, τ_{h_i} – соответствующие времена релаксации.

Следует отметить, что одновременный учет всех видов дефектов неоправданно усложняет получение обзримых решений. С другой стороны, времена релаксации τ_{h_i} по каждому виду дефекта могут значительно (на порядки) отличаться между собой, образуя иерархию. Причем мелкие дефекты будут иметь времена релаксации существенно меньшие, чем крупные дефекты. Это значит, что для них справедливо адиабатическое приближение, т.е. в ходе эволюции плотности мелких дефектов изменяются настолько быстро, что успевают следовать за медленным изменением плотности самого крупного дефекта. В этом случае из уравнений (2) необходимо в явном виде рассматривать только уравнение для самого крупного дефекта, плотность которого меняется наиболее существенно в том или ином конкретном процессе.

В зависимости от стадии деформационного процесса этим самым крупным дефектом могут быть: а) дислокации на 1-й стадии деформирования, б) скопления дислокаций и дислокационные сетки на 2-й и 3-й стадиях деформирования и в) дислокационные стенки и высокоугловые границы зерен на 4-й и 5-й стадиях деформирования (согласно классификации Г.А. Малыгина [10]). Поэтому на стадии развитой МПД основным видом дефекта будут высокоугловые границы зерен. В свое время еще В.А. Лихачев предлагал рассматривать внутренние границы (и высоко-, и малоугловые) как самостоятельный вид дефекта [11]. Он построил для этих границ на базе теории дислокаций Сомилианы микромеханику планарных дефектов, которая учитывает детальное равновесие каждой отдельной границы и действующие на нее силы со стороны других типов дефектов и внешних напряжений. В то же время статистические свойства ансамбля границ В.А. Лихачев не рассматривал.

Система уравнений (2) при известной зависимости энергии от равно- и неравновесных параметров и при известных их начальных значениях позволяет определить эволюцию системы в любой другой момент времени. Однако получение явной зависимости энергии от параметров состояния системы – одна из самых трудных задач физики и термодинамики. Самым простым способом ее решения является представление этой зависимости в виде некоторого степенного ряда по независимым параметрам задачи и экспериментальное определение коэффициентов разложения. Следует отметить, что практически все известные теоретические решения ограничиваются такими степенными приближениями, причем, как правило, только до второй степени.

2. Одноуровневое степенное приближение. Аналитическое решение

Рассмотрим наиболее простой вариант общей проблемы моделирования МПД, когда из всех типов неравновесных параметров учитывается только один тип – граница зерна, а из равновесных параметров – только упругие деформации (или напряжения). Тогда разложение свободной энергии, вплоть до четвертых степеней плотности границ зерен, будет иметь вид [5]:

$$u = u_0 + \varphi_0 h - \frac{1}{2} \varphi_1 h^2 + \frac{1}{3} \varphi_2 h^3 - \frac{1}{4} \varphi_3 h^4 + \dots, \quad (3)$$

где $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ – коэффициенты разложения, h – плотность (общая площадь) границ зерен. Следует обратить внимание на то важное обстоятельство, что мера дефектности, принятая здесь, является скалярной величиной, в то время как планарные дефекты имеют векторную направленность (нормаль к границе зерна). Однако границы зерен всегда замкнутые, поэтому при усреднении, в первом приближении суммарный вектор границы обращается в нуль. Вследствие этого векторные свойства границы в статистическом смысле будут слабо выражены. Аналогичная ситуация имеет место в теории дислокаций. Дислокации – это ярко выраженные тензорные объекты, но многими работами показано, что коллективные свойства дислокаций, самоорганизация их в дефекты более крупного масштабного уровня зависят от их скалярной плотности (см. аналогичное определение (1) в [12]).

Зависимость коэффициентов разложения от упругих деформаций имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} u_0 &= \frac{1}{2} \lambda (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \mu (\varepsilon_{ij}^e)^2, \\ \varphi_0 &= \varphi_0^* + g \varepsilon_{ii}^e + \frac{1}{2} \bar{\lambda} (\varepsilon_{ii}^e)^2 + \bar{\mu} (\varepsilon_{ij}^e)^2, \\ \varphi_1 &= \varphi_1^* + e \varepsilon_{ii}^e, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\varepsilon_{ii}^e, (\varepsilon_{ij}^e)^2 \equiv \varepsilon_{ij}^e \varepsilon_{ji}^e$ – первый и второй инварианты тензора деформаций.

Экстремумы внутренней энергии определяются из решения кубического уравнения

$$\tau_h \frac{\partial u}{\partial h} = \varphi_0 - \varphi_1 h + \varphi_2 h^2 - \varphi_3 h^3 = 0, \quad (5)$$

которое в общем случае имеет три различных корня: $h_1 \leq h_2 \leq h_3$. Типичный график внутренней энергии приведен на рис. 1, из которого видно, что h_1 и h_3 соответствуют левому и правому экстремумам, а h_2 – минимуму или энергетическому барьеру, разделяющему устойчивые стационарные точки в максимумах. Из простого сопоставления (2) и (5) следует, что стационарная точка уравнения (2) не совпадает ни с одним из экстремумов внутренней энергии. Однако переопределением постоянной φ_0 на новое значение, равное $\varphi_0 - \varphi$, можно добиться такого совпадения. В этом случае эволюционное уравнение (2) можно записать в явном виде:

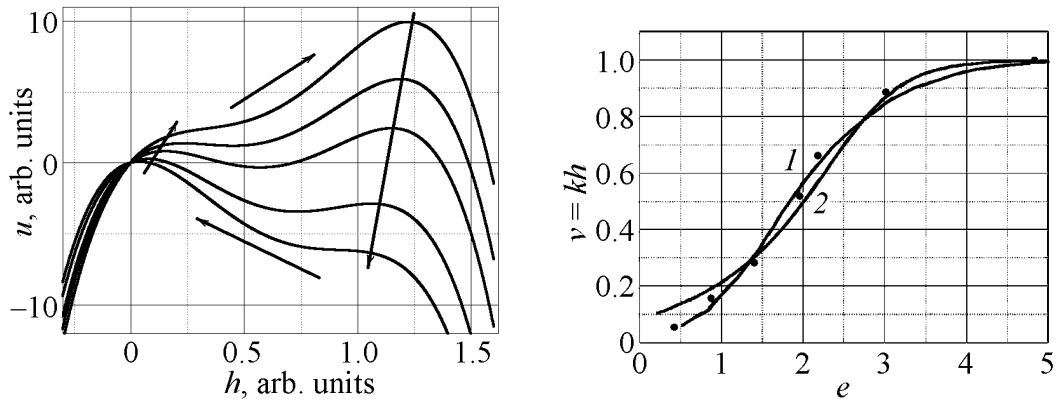


Рис. 1. Графики внутренней энергии при постоянных значениях управляющего параметра ε_{ij}^e . Стрелками указаны пути возможной эволюции системы

Рис. 2. Кинетические кривые формирования стационарной структуры: 1 – полученная в рамках дисклинационной модели [13], 2 – в рамках НЭТ; кружочками обозначены экспериментальные значения

$$\tau_h \frac{\partial h}{\partial t} = -\varphi_3 (h - h_1)(h - h_2)(h - h_3). \quad (6)$$

Это дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными

$$\frac{dh}{(h - h_1)(h - h_2)(h - h_3)} = -\frac{dt}{\tau_h}, \quad (7)$$

которое сравнительно легко может быть решено. Из всей совокупности решений будем интересоваться только теми, которые описывают переход из первой устойчивой стационарной точки h_1 во вторую h_2 в тот момент, когда исчезает барьер, разделяющий устойчивые состояния, т.е. когда выполняется условие $h_1 = h_2$ (слияние левого максимума и минимума). Общее решение для этого случая будет иметь вид

$$\frac{h + h_3 - 2h_1}{h - h_1} + \ln \left(\frac{h - h_3}{C(h - h_1)} \right) = -\frac{t}{\tau_h} (h_3 - h_1)^2. \quad (8)$$

Константу интегрирования C определим из начального условия, полагая, что в начальный момент времени $t = 0$ выполняется условие $h = h_1 + \varepsilon$, где ε – некоторое малое возмущение, смещающее начальное состояние системы из точки неустойчивого равновесия. Тогда

$$\frac{t}{\tau_h} (h_3 - h_1)^2 = \frac{h_3 - h_1 + \varepsilon}{\varepsilon} - \frac{h + h_3 - 2h_1}{h - h_1} + \ln \left(\frac{(h_3 - h_1 - \varepsilon)(h - h_1)}{\varepsilon(h_3 - h)} \right). \quad (9)$$

Соответствующая кинетическая кривая (рис. 2, кривая 2) построена при значениях параметров $h_1 = h_2 = 0.3$, $h_3 = 1$, $\varepsilon = 0.1$. Для сравнения на том же рисунке представлена теоретическая кинетическая кривая, заимствованная из

работы В.В. Рыбина (см. рис. 8 в [13]) и рассчитанная в соответствии с кинетическим уравнением, записанным в виде

$$\frac{dv}{de} = \kappa(1-v)(e-e_0), \quad (10)$$

где v – доля охваченного фрагментацией объема (играет ту же роль, что h в описании НЭТ), e – пластические деформации, которые играют здесь роль физического времени (мертвое время); e_0 – предельная деформация, при которой начинается процесс фрагментации. Стационарная точка уравнения $v = 1$ строго привязана к формированию предельной структуры и не допускает иных решений и возможности влияния на данный процесс других механизмов релаксации. Кинетические кривые, построенные в соответствии с этим уравнением, тем не менее хорошо описывают экспериментальные результаты (рис. 2, кривая 1). Сравнение обеих теоретических кривых показывает их неплохое качественное согласие, а заодно и неплохое соответствие с экспериментальными данными.

В то же время общий вид кинетических уравнений (5) и (6), представленных здесь в рамках двухмодового (два максимума внутренней энергии) одноуровневого приближения, существенно отличается от кинетического уравнения (10), равно как и их решения (сравните решение (8) и (9) с соответствующим решением (26) в [13]). Поскольку последнее решение [13] получено из простых эвристических соображений и хорошо согласуется с экспериментальными данными, имеет смысл получить его в рамках НЭТ.

3. Двухуровневое одномодовое приближение

В отличие от (6) кинетическое уравнение (10) имеет только одно стационарное решение. Эволюция системы, однако, начинается не в любой момент времени, а в строго определенный, который задается началом формирования сильноразориентированных границ. Моделирование до этого момента вовсе не предусматривается. Можно считать, что мода $h = h_1$, полученная в рамках двухмодовой НЭТ, описывает именно эволюцию системы до начала интенсивной фрагментации материала. Начало этой стадии соответствует достижению управляющим параметром ε_{ij}^e критического значения, при котором $h = h_1 = h_2$, и дальнейшая эволюция протекает скачкообразно по сценарию фазового перехода 1-го рода. Экспериментальное подтверждение такого сценария МПД приведено в работе С.А. Фирстова [14], что подробно проанализировано [15,16].

В уравнении (10) слагаемые с положительными знаками описывают источники дисклинаций (т.е. фактически границ), с отрицательными знаками – стоки дисклинаций (фактически процессы аннигиляции границ). Согласно уравнению (10) эти процессы идут в каждый момент времени с одной и той же скоростью, но величина последней увеличивается с ростом «мертвого времени» e . Фактически в кинетическое уравнение (10) введена явная зави-

симось от времени. Такую зависимость в уравнениях НЭТ можно ввести, например, через законы упрочнения, которые в эффективной форме отражают влияние на эволюцию границ эволюции дефектов более глубоких структурных уровней, например дислокаций. В данном случае плотность дислокаций является адиабатическим параметром, который в каждый момент времени успевает принимать равновесное значение, но величина этого равновесного значения меняется вместе с эволюцией основного дефекта. Поэтому, чтобы получить уравнения эволюции в форме (10), из системы уравнений НЭТ в форме (2) необходимо явно учесть эволюцию двух структурных уровней. Учтем их, оставив в разложении внутренней энергии только квадратичные вклады:

$$\begin{aligned}\tau_h \frac{\partial h}{\partial t} &= \varphi_0 - \varphi_1 h + \phi \tilde{h}, \\ \tau_{\tilde{h}} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial t} &= \tilde{\varphi}_0 - \tilde{\varphi}_1 \tilde{h} + \phi h.\end{aligned}\tag{11}$$

Здесь все величины, относящиеся к дислокациям, помечены тильдой. Последние слагаемые описывают взаимное влияние различных уровней. Поскольку согласно адиабатической гипотезе справедливо условие $\tau_{\tilde{h}} \ll \tau_h$, равновесное значение плотности дислокаций определится из условия стационарности второго уравнения (11):

$$\tilde{h} = \frac{1}{\tilde{\varphi}_1} (\tilde{\varphi}_0 + \phi h).\tag{12}$$

Это стационарное значение можно использовать, чтобы исключить плотность дислокаций из первого уравнения (11):

$$\tau_h \frac{\partial h}{\partial t} = \varphi_0 - \varphi_1 h + \frac{\phi}{\tilde{\varphi}_1} (\tilde{\varphi}_0 + \phi h) = \varphi_0^{\text{eff}} - \varphi_1^{\text{eff}} h.\tag{13}$$

Отсюда следует, что учет дислокаций в адиабатическом приближении привел только к перенормировке постоянных теории. С одной стороны, это подтверждает исходный тезис НЭТ о возможности учета влияния всех нижних структурных уровней через коэффициенты теории, а с другой стороны, не позволяет достигнуть поставленной цели – получить уравнение (10). Рассмотрим следующий уровень приближения, а именно будем полагать, что правая часть второго уравнения (11) не равна строго нулю, а равна некоторой малой постоянной величине ε , которая как от параметра зависит от h (квазиадиабатическое приближение):

$$\tilde{\varphi}_0 - \tilde{\varphi}_1 \tilde{h} + \phi h = \varepsilon.\tag{14}$$

Интегрируя второе уравнение, получим

$$\tilde{h} = \frac{1}{\tau_{\tilde{h}}} \varepsilon t + \frac{1}{\tilde{\varphi}_1} (\tilde{\varphi}_0 + \phi h).\tag{15}$$

Подставляя это соотношение в первое уравнение (11) и принимая $\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 h$, находим

$$\tau_h \frac{\partial h}{\partial t} = \varphi_0^{\text{eff}} - \varphi_1^{\text{eff}} h + \frac{\phi}{\tau_{\tilde{h}}} \varepsilon_0 t - \frac{\phi}{\tau_{\tilde{h}}} \varepsilon_1 h t. \quad (16)$$

Полагая формально $h = v/k$ и $t = e/V$, а также $\varphi_0^{\text{eff}} = -\kappa \tau_h e_0 V/k$, $\varphi_1^{\text{eff}} = -\kappa \tau_h e_0 V$, $\varepsilon_0 = \kappa \tau_h \tau_{\tilde{h}} V^2/k\phi$, $\varepsilon_1 = -\kappa \tau_h \tau_{\tilde{h}} V^2/\phi$, получим кинетическое уравнение (10), которое для сопоставимости можно записать в развернутом виде:

$$\frac{1}{\kappa} \frac{dv}{de} = -e_0 + e_0 v + e - ve. \quad (17)$$

Отметим, что первые два слагаемых в (16) и (17) имеют противоположные знаки. Первое слагаемое в (17) следует понимать как аннигиляцию границ, протекающую «сама по себе» с постоянной скоростью. Второе слагаемое описывает генерацию границ, причем скорость генерации тем выше, чем больше границ (или фрагментов) уже имеется в твердом теле. Учитывая, что величина $e_0 \approx 0.2$ [13], можно утверждать, что вклад первых двух слагаемых в кинетику фрагментации будет мал. Фактически он сведется к сдвигу вправо всей кинетической кривой на рис. 2 на величину 0.2. Тогда основную нагрузку будут нести последние два слагаемых, знаки которых согласуются со знаками соответствующих слагаемых в (16).

Сопоставляя кинетическое уравнение (16) с его двухмодовым аналогом (5), можно утверждать, что первые два слагаемых в (16) «пытаются» сформировать стационарное состояние, соответствующее левому максимуму внутренней энергии в двухмодовом представлении. Однако благодаря ведущему вкладу дислокационной подсистемы они не успевают этого сделать, и система сразу начинает формировать стационарное состояние, соответствующее правому максимуму внутренней энергии в двухмодовом представлении (см. рис. 1).

Заключение

Таким образом, впервые в рамках неравновесной эволюционной термодинамики двухмодового представления получено аналитическое решение кинетического уравнения фрагментации зеренной структуры металла в процессе мегапластической деформации. В двухуровневом одномодовом представлении проведено сравнение с теоретическими результатами дисклинационной теории. Сравнение показывает хорошее качественное и количественное соответствие результатов, полученных в обоих теоретических подходах, и хорошее совпадение с экспериментальными данными. Решение, найденное в адиабатическом приближении, подтвердило ранее выдвигаемый тезис НЭТ о том, что вклад более глубоких структурных уровней можно учитывать эффективными константами теории.

1. Л.С. Метлов, *Металлофиз. новейшие техн.* **29**, 335 (2007).
2. Л.С. Метлов, *ДРМ* № 2, 40 (2007).
3. Л.С. Метлов, *ФТВД* **17**, № 3, 75 (2007).
4. Л.С. Метлов, *Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки*, вип. 1, 167 (2007).
5. L.S. Metlov, Preprint: № 0711.0399, New York, ArXiv (cond-mat), 2007 (<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0711.0399>).
6. И.П. Базаров, *Термодинамика*, Высшая школа, Москва (1991).
7. В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин, Ю.А. Хог, Т.В. Елсукова, *Изв. вуз. Физика* **25**, № 12, 5 (1982).
8. *Структурные уровни пластической деформации и разрушения*, В.Е. Панин (ред.), Наука, Новосибирск (1990).
9. А.И. Олемской, А.В. Хоменко, *Синергетика конденсированной среды*, СумГУ, Сумы (2002).
10. Г.А. Малыгин, *ФТТ* **44**, 1979 (2002).
11. В.А. Лихачев, *Изв. вузов. Физика* **25**, № 6, 83 (1982).
12. Н.А. Конева, *Соросовский образовательный журнал* № 6, 99 (1996).
13. В.В. Рыбин, *Изв. вузов. Физика* **34**, № 3, 7 (1991).
14. С.А. Фирстов, Н.И. Даниленко, В.И. Копылов, Ю.Н. Подрезов, *Изв. вузов. Физика* **45**, № 3, 41 (2002).
15. А.М. Глезер, *Изв. РАН. Сер. физ.* **71**, № 12, 7 (2007).
16. Л.С. Метлов, *Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки*, вип. 1, 250 (2008).

L.S. Metlov

NONEQUILIBRIUM EVOLUTION THERMODYNAMICS. THEORY AND EXPERIMENT

The comparison between kinetic equations for the formation of stationary structures during severe plastic deformation deduced in the framework of nonequilibrium evolution thermodynamics (NET) and those obtained in the framework of leading theoretical descriptions by another authors (Rybin, Likhachev et al.) is conducted. The comparison with experimental kinetic curves (Rybin, Firstov) is conducted too.

Fig. 1. Graphs of the internal energy at constant control parameter ε_{ij}^e . The arrows point ways of possible system evolution

Fig. 2. Kinetic curves for stationary state formation: 1 – derived in the framework of disclination model [13], 2 – the same in the framework of NET; experimental data are pointed by circles