

УДК 531+669.539+536

ТЕРМОДИНАМИКА АКТИВИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ МАТЕРИАЛОВ

А. Г. Князева, С. Г. Псахье

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск

E-mails: anna@ms.tsc.ru, sp@ms.tsc.ru

Проведено обобщение термодинамики необратимых процессов для деформируемых материалов, состояние и поведение которых в неравновесных условиях определяются значением и эволюцией дополнительного параметра — параметра активации. Представлены общие термодинамические соотношения. Введено понятие времени существования неравновесного состояния, дано обобщение условий сосуществования фаз с учетом свойств поверхности раздела. Указаны способы обобщения соотношений для необратимых потоков, термодинамических сил, уравнений состояния.

Ключевые слова: необратимые процессы, параметр активации, неравновесные состояния, термодинамика.

Введение. Вещества (материалы), находящиеся в неравновесных состояниях, в том числе в наноструктурных, и обладающие уникальными свойствами, вызывают большой интерес, что приводит к поиску методов, позволяющих целенаправленно изменять состояния материалов. На создание неравновесных состояний материалов с целью повышения их эксплуатационных характеристик ориентированы современные технологии обработки и модификации поверхности материалов путем воздействия высокоэнергетическими пучками.

Теоретической основой современных технологий целенаправленной модификации состояний материалов является неравновесная термодинамика, в рамках которой можно не только объяснить изменение свойств материалов в условиях внешних воздействий, но и предсказать характер их изменения.

В рамках современной термодинамики поведение сложных сред в неравновесных условиях можно описать с помощью дополнительных параметров, способы введения которых в модель среды различны. Фактически дополнительные параметры описывают включение дополнительных степеней свободы в формирование состояния системы. Необходимость введения дополнительных параметров может быть обусловлена различными физическими явлениями. Так, параметр поврежденности в механике удобен для описания процессов разрушения и изменения структуры материалов в условиях внешних воздействий. Неупругое поведение материалов объясняют существованием внутренних параметров, равновесное значение которых определяется уровнем напряжений и деформаций в образце. В качестве дополнительного параметра можно рассматривать плотность распределения дислокаций в дислокационных теориях пластичности. Детальный анализ показывает, что наличие и эволюция дополнительных параметров необходимы для описания таких необратимых процессов, как диффузия (в общем случае — массоперенос), особенно если эти процессы протекают в неравновесных условиях, типичных для современных способов поверхностной обработки.

В качестве дополнительного параметра, характеризующего степень отклонения системы от состояния равновесия, будем рассматривать параметр активации (параметр неравновесного состояния), определяемый по отклонению атомного объема от равновесного значения [1, 2]. Это обусловлено тем, что при построении фазовых диаграмм атомный объем можно рассматривать в качестве термодинамической переменной [3, 4]. Генерация избыточного объема в результате внешних воздействий может приводить к формированию неравновесных фазовых и структурных состояний, что можно интерпретировать как некоторое активированное состояние среды. С физической точки зрения активированное состояние среды может быть непосредственно связано с понятием активационного объема. Например, в теории активированного комплекса по определению активной является любая система, полная энергия которой больше нулевой энергии активированного комплекса, а гиббсова свободная энергия активации зависит от осредненной разности между объемом активированного комплекса и объемом молекул, входящих в этот комплекс. Упрощенно активационный объем можно определить как эффективный объем, который атом (молекула) должен занять (в результате усиления колебаний в окрестности равновесного состояния), перед тем как “вступить в реакцию”, выйти из состояния равновесия и т. п.

Параметр активации. Пусть V_{eq} — максимальный объем, приходящийся на атом (молекулу) в равновесном состоянии, V' — объем, приходящийся на атом (молекулу) в неравновесном (активированном) состоянии. Тогда

$$\eta = \frac{V - V_{eq}}{V' - V_{eq}} \quad (1)$$

представляет собой параметр (степень) активации. В равновесном состоянии $V = V_{eq}$, $\eta = 0$. Таким образом, вблизи состояния равновесия $\eta \ll 1$, а в полностью неравновесном состоянии ($V = V'$) $\eta = 1$. При таком способе введения данный параметр соответствует понятию избыточного объема, следовательно, при термодинамическом описании влияния внешних воздействий на состояние материалов и на протекающие в них процессы его можно рассматривать в качестве дополнительного параметра [3, 4]. Покажем, что в активированном слое в процессах поверхностной электронно- и ионно-лучевой обработки материалов наличие этого параметра влияет на ускорение процессов переноса, изменение макроскопических свойств и кинетики физико-химических превращений.

Следует отметить, что в реальных материалах избыточный объем может быть обусловлен генерацией локальных структурных искажений (протодефектов) в условиях внешних воздействий. Подобные локальные структурные искажения впервые установлены в работах [5, 6], в которых изучался отклик материала с исходной идеальной кристаллической решеткой на высокоскоростные воздействия в широком температурном интервале. Расчеты проводились в рамках метода молекулярной динамики с применением многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия, полученных с использованием метода погруженного атома. Показана возможность термофлуктуационного механизма генерации областей с локальным изменением структуры. Из анализа результатов следует, что существует некоторое пороговое значение деформации, при котором начинается практически скачкообразный рост областей с локальными структурными изменениями. Исследование условий формирования локальных структурных изменений показывает, что этот процесс сопровождается локальным изменением атомного объема на величину порядка величины скачка объема при плавлении. По-видимому, это обусловлено потерей структурной устойчивости, которая имеет место и при плавлении. С учетом сказанного выше можно предположить, что при активации величина $V' - V_{eq}$ в выражении (1) также должна быть близка к величине изменения объема при плавлении.

В различных технологиях обработки и получения материалов активация и последующая генерация дефектов происходят за счет воздействия разных факторов — потоков

частиц, быстрого нагрева излучением, ударно-волнового нагружения, акустических возмущений, разного рода колебаний в триботехнических системах и т. д. В конкретной физической ситуации при отклонении системы от состояния равновесия это приводит к необходимости специального описания эволюции нового параметра.

Очевидно, что удельный объем материала $\gamma = \rho^{-1}$ непосредственно зависит от объема атомов и молекул. Так, если $m\rho^{-1}$ — молярный объем (m — молярная масса), то $V = m/(\rho N_A)$ — объем, приходящийся на один атом или одну молекулу. В многокомпонентной смеси такое соотношение выполняется для каждого элемента смеси $V_k = m_k/(\rho_k N_A)$, где m_k/ρ_k — парциальный молярный объем компонента с номером k ; ρ_k — его парциальная плотность. Просуммировав по всем k , получаем

$$\sum_{(k)} V_k = \frac{1}{N_A \rho} \sum_{(k)} \frac{m_k}{C_k},$$

где $C_k = \rho_k/\rho$ — массовая концентрация компонента. По определению $\rho = \sum_{(k)} \rho_k$, следовательно, $\sum_{(k)} C_k = 1$. Очевидно, что $\gamma^{-1} = \sum_{(k)} \gamma_k^{-1}$ ($\gamma_k = \rho_k^{-1}$).

Для каждого компонента параметр активации можно ввести по формуле

$$\eta_k = \frac{V_k - V_{k,eq}}{V'_k - V_{k,eq}},$$

где величины аналогичны величинам в уравнении (1). Следовательно,

$$\sum_{(k)} V_k = \sum_{(k)} V_{k,eq} + \sum_{(k)} \eta_k (V'_k - V_{k,eq}).$$

В общем случае эффективный средний объем условной молекулы определим следующим образом:

$$V \equiv \tilde{V} = \frac{1}{n N_A \rho} \sum_{k=1}^n \frac{m_k}{C_k}.$$

Тогда, полагая

$$V = V_{eq} + \frac{1}{n} \sum_{(k)} \eta_k (V'_k - V_{k,eq}), \quad \eta = \frac{1}{V - V_{eq}} \sum_{k=1}^n \eta_k (V'_k - V_{k,eq}),$$

для описания активированного состояния многокомпонентной системы будем использовать обобщенный параметр η .

Общие термодинамические соотношения. Рассмотрим многокомпонентную деформируемую термодинамическую систему, в которой могут протекать процессы массопереноса. В состоянии равновесия внутренняя энергия системы является функцией энтропии s , компонент тензора деформации ε_{ij} и концентраций компонентов C_k . Используя соотношения термодинамики необратимых процессов [7], будем характеризовать систему дополнительным параметром η — параметром активации (1). Тогда локальное уравнение Гиббса для внутренней энергии, в котором в качестве локальных аналогов давления и объема используются тензоры напряжений и деформаций, принимает вид

$$du = T ds + \sigma_{ij}^e \rho^{-1} d\varepsilon_{ij} + \sum_{k=1}^n g_k dC_k - A d\eta, \quad (2)$$

где u — локальная внутренняя энергия; s — локальная энтропия; g_k — химические потенциалы компонентов; σ_{ij}^e — компоненты тензора упругих напряжений (в термодинамике и механике сплошной среды [8, 9] неупругие напряжения “вводятся” специальным способом; в соотношении (2) и его следствиях ограничения на величину и тип деформаций отсутствуют); A — обобщенная термодинамическая сила, зависящая от энергии, необходимой для активации системы. В термодинамике необратимых процессов величина A представляет собой термодинамическую силу, стремящуюся вернуть систему в равновесное состояние. Из соотношения (2) получаем

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} - \sigma_{ij}^e \rho^{-1} \frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} - \sum_{k=1}^n g_k \frac{dC_k}{dt} + A \frac{d\eta}{dt}, \quad (3)$$

из соотношений (2), (3) находим

$$A = T \left(\frac{\partial s}{\partial \eta} \right)_{u, \varepsilon, C_k}, \quad A = - \left(\frac{\partial u}{\partial \eta} \right)_{s, \varepsilon, C_k}. \quad (4)$$

Используя другие формы записи уравнения Гиббса, выражение для обобщенной термодинамической силы представим в виде

$$A = - \left(\frac{\partial h}{\partial \eta} \right)_{s, \sigma_{ij}^e, C_k} = - \left(\frac{\partial f}{\partial \eta} \right)_{T, \varepsilon, C_k} = - \left(\frac{\partial g}{\partial \eta} \right)_{T, \sigma_{ij}^e, C_k}, \quad (5)$$

где $h = u - \sigma_{ij}^e \rho^{-1} \varepsilon_{ij}$ — локальная энтальпия; $f = u - Ts$ — локальная энергия Гельмгольца; $g = h - Ts$ — локальная энергия Гиббса. В (2)–(5) и далее термодинамические потенциалы рассчитываются на единицу массы и выражаются в джоулях на килограмм.

По-видимому, обобщенную термодинамическую силу, которую будем называть потенциалом активации, можно ассоциировать с удельной энергией активации зарождения протодфекта [6, 10]. Из соотношений (4), (5) следует, что значение потенциала активации зависит от термодинамических условий проведения эксперимента.

В многокомпонентной системе выполняются соотношения

$$s = \sum_{(k)} s_k C_k, \quad h = \sum_{(k)} h_k C_k, \quad g = \sum_{(k)} g_k C_k, \quad \dots,$$

где s_k , h_k , g_k — парциальные энтропии, энтальпии, энергии Гиббса (или химические потенциалы) компонентов соответственно.

Выбор в качестве основных термодинамических переменных состояния компонент тензора σ^e , температуры T и концентрации компонентов C_k предполагает, что в условиях эксперимента эти величины (по крайней мере, их макроскопические аналоги) можно контролировать. В этом случае основным термодинамическим потенциалом является энергия Гиббса $g = g(T, \sigma_{ij}^e, C_k; \eta) = u - \sigma_{ij}^e \rho^{-1} \varepsilon_{ij} - Ts$. Тогда уравнение Гиббса (2) принимает вид

$$dg = -s dT - \varepsilon_{ij} \rho^{-1} d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n g_k dC_k - A d\eta. \quad (6)$$

Заметим, что в существующих релаксационных теориях анализируется поведение так называемых двухпараметрических сред, т. е. сред, состояние которых зависит от двух основных термодинамических параметров. Тогда в уравнении Гиббса (6) слагаемые, зависящие от концентраций компонентов, отсутствуют. Переменная, описывающая отклонение термодинамической системы от состояния равновесия и некие внутренние процессы, характеризуется временем установления равновесия, значительно большим времени

установления равновесия в тех степенях свободы, которые соответствуют внешним переменным, в данном случае температуре и компонентам тензора напряжений. Это имеет место, например, в теории Кнезера, изложенной в [11] и рассматривающей процесс установления равновесного распределения энергии между внутренними и внешними степенями свободы молекул. В подобных теориях концентрации примесей и вакансий (узлов решетки, не занятых частицами) рассматриваются в качестве внутренних переменных. Введенный параметр η также может быть связан с колебательными степенями свободы, наличие которых приводит к отклонению эффективного атомного объема от равновесного значения. Следовательно, общие положения релаксационной теории справедливы и в рассматриваемом случае. Таким образом, имеют место мгновенная (равновесная) и запаздывающая изотермическая сжимаемость; равновесная и релаксационная теплоемкость; равновесный и релаксационный коэффициент теплового расширения. Заметим, что изменение параметра активации может быть обусловлено не только температурными флуктуациями.

Учитывая, что $\eta = \eta(\sigma_{ij}^e, T, C_k)$, а также используя систему термодинамических уравнений состояния [11–13]

$$\begin{aligned} ds &= \frac{C_\sigma}{T} dT + \rho^{-1} \alpha_{ij}^T d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n s_k dC_k + \left(\frac{\partial s}{\partial \eta} \right)_{T, \sigma, C_k} d\eta, \\ d\varepsilon_{ij} &= \alpha_{ij}^T dT + s_{ij\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta}^e + \sum_{k=1}^n \alpha_{ij}^{(k)} dC_k + \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \eta} \right)_{T, \sigma, C_k} d\eta, \\ dg_k &= -s_k dT - \alpha_{ij}^{(k)} \rho^{-1} d\sigma_{ij}^e + \sum_{j=1}^n \beta_j^{(k)} dC_j + \left(\frac{\partial g_k}{\partial \eta} \right)_{\sigma, T, C_k} d\eta, \\ dA &= \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\sigma, C_k, \eta} dT + \rho^{-1} \left(\frac{\partial A}{\partial \sigma_{ij}^e} \right)_{T, C_k, \eta} d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial A}{\partial C_k} \right)_{T, \sigma, C_l, \eta} dC_k + \left(\frac{\partial A}{\partial \eta} \right)_{T, \sigma, C_k} d\eta, \end{aligned} \quad (7)$$

полученных на основе уравнения Гиббса (6) для энергии Гиббса, и дифференциал дополнительной переменной

$$d\eta = \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_{\sigma, C_k} dT + \left(\frac{\partial \eta}{\partial \sigma_{ij}^e} \right)_{T, C_k} d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial \eta}{\partial C_k} \right)_{T, \sigma} dC_k, \quad (8)$$

более медленной, или инерционной, по сравнению с основными переменными, можно установить, что в неравновесных условиях формулы для эффективных свойств, описываемых вторыми производными термодинамического потенциала, состоят из двух слагаемых. При этом вторые слагаемые представляют собой вклад, вносимый изменением дополнительного параметра.

В (7) C_σ — теплоемкость при постоянстве напряжений; α_{ij}^T — компоненты тензора коэффициентов теплового расширения; s_k — парциальные энтропии компонентов; $\alpha_{ij}^{(k)}$ — компоненты тензора коэффициентов концентрационного расширения; $s_{ij\alpha\beta}$ — компоненты тензора коэффициентов упругой податливости; $\beta_j^{(k)}$ — термодинамические множители, зависящие от структуры раствора или химического соединения и от способа его описания. Коэффициенты, не описанные выше, необходимо определять отдельно.

Для существования линейных связей между приращениями переменных состояния и приращениями сопряженных с ними термодинамических параметров достаточно, чтобы приращение энергии Гиббса dg представляло собой полином второй степени по приращениям $d\sigma_{ij}^e$, dT , dC_k . Это не исключает нелинейной зависимости g от переменных состоя-

ния σ_{ij}^e, T, C_k . В рассматриваемом случае из уравнения Гиббса (“линейного” по приращениям) следует, что выбранный набор переменных является в некотором смысле “полным” и энергию Гиббса можно представить в качестве полного дифференциала выбранных переменных состояния. В рассматриваемой модели отклонение системы от состояния равновесия описывается с помощью параметра η , включение которого в число переменных состояния вновь позволяет записать полный дифференциал для g (6).

По определению

$$\varepsilon_{ij} = - \left(\frac{\partial g}{\partial \sigma_{ij}^e} \right)_{T, C_k, \eta},$$

тогда компоненты тензора деформаций ε_{ij} можно представить в виде полного дифференциала по тем же переменным состояния $\sigma_{ij}^e, T, C_k, \eta$. Это справедливо и для величин s, g_k, A , что приводит к линейным по приращениям уравнениям (7), однако не исключает нелинейной зависимости $s, \varepsilon_{ij}, g_k, A$ от $\sigma_{ij}^e, T, C_k, \eta$. Для записи соотношений (7) не требуется знать вид зависимости потенциала от $\sigma_{ij}^e, T, C_k, \eta$.

Изменение дополнительной переменной состояния, обладающей особыми свойствами [7], можно представить в виде полного дифференциала (8) основных переменных состояния σ_{ij}^e, T, C_k . Как и термодинамическая сила A , переменная η представляет собой скаляр, который может зависеть от компонент тензора напряжений только через его инварианты. Так как переменными состояния являются компоненты тензора напряжений (а не его инварианты), то вместо (8) справедливо равенство

$$\nabla \eta = w_T \nabla T + w_{ij}^\sigma \nabla \sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n w_k \nabla C_k \quad (9)$$

или

$$\dot{\eta} = w_T \dot{T} + w_{ij}^\sigma \dot{\sigma}_{ij}^e + \sum_{k=1}^n w_k \dot{C}_k, \quad (10)$$

где величины w_T, w_{ij}^σ, w_k характеризуют “чувствительность” параметра активации к изменению термодинамических переменных состояния.

Время жизни неравновесного состояния. Если $\eta < 1$, то при снятии внешней нагрузки теоретически возможно возвращение системы в равновесное состояние. Каким образом и насколько долго это будет происходить, зависит от удаленности системы от состояния равновесия и от кинетических закономерностей, определяемых пространственными и временными масштабами соответствующих физических явлений. В первом приближении этот процесс может быть описан в рамках термодинамической теории релаксации [12], математический аппарат которой хорошо разработан и аналоги которой имеются в различных областях физики и механики [7, 11, 14].

Действительно, производство энтропии, связанное с эволюцией дополнительного параметра, описывается соотношением

$$\left(\frac{ds}{dt} \right)_{in} = \frac{A}{T} \frac{d\eta}{dt} \geq 0.$$

В соответствии с теорией Онзагера кинетическое уравнение, описывающее эволюцию дополнительного параметра при переходе системы из активированного состояния в равновесное, можно представить в виде

$$\frac{d\eta}{dt} = L \frac{A}{T}, \quad (11)$$

где L — кинетический коэффициент. Уравнение (11) описывает также эволюцию этого параметра в условиях внешних воздействий. Термодинамическая сила A зависит от параметра η и термодинамических переменных состояния:

$$A = A(s, \varepsilon_{ij}, C_k; \eta).$$

От термодинамических переменных состояния $s, \varepsilon_{ij}, C_k, \eta$ зависят также параметры T, σ_{ij}^e, g_k .

Постоянство переменных состояния определяется специфическими условиями (например, условиями внешнего воздействия). В экспериментальных исследованиях такими условиями, как правило, являются изотермические ($T = \text{const}$), адиабатические ($s = \text{const}$) условия и условия постоянства объема или давления. В сложной термодинамической системе из-за наличия плохо контролируемых необратимых процессов постоянство энтропии сложно обеспечить, поэтому под адиабатическими условиями, как правило, понимается отсутствие теплообмена с окружающей средой. Постоянство тех или иных макроскопических величин (объема или давления) не означает отсутствия флуктуаций их локальных аналогов (компонент тензоров деформаций и напряжений) вследствие необратимых процессов, поскольку все локальные величины представляют собой функции координат и времени.

В состоянии равновесия $A = 0$, так как в равновесных условиях энтропия максимальна:

$$A_{eq} = T \left(\frac{\partial s}{\partial \eta} \right)_{eq} = 0.$$

Разложим A в ряд в окрестности равновесного состояния с точностью до слагаемых второго порядка малости по $\eta - \eta_{eq}$. Тогда вместо (11) получаем

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{L}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial \eta} \right)_{eq} (\eta - \eta_{eq}). \quad (12)$$

С учетом (3)–(5) определим значения производной $(\partial A / \partial \eta)_{eq}$, соответствующие различным условиям наблюдения. Например, для (4) в адиабатических условиях при постоянстве деформаций и концентраций компонентов имеем

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \eta} \right)_{eq} = - \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} \right)_{s, \varepsilon_{ij}, C_k} < 0.$$

Положительность второй частной производной внутренней энергии является следствием условия устойчивости термодинамического равновесия. Тогда из (12) находим

$$\eta(t) - \eta_{eq}(s, \varepsilon_{ij}, C_k) = C_1 \exp(-t/\tau_{s,\varepsilon}), \quad (13)$$

где C_1 — постоянная интегрирования, зависящая от начального отклонения от равновесия; $\tau_{s,\varepsilon}$ — время релаксации параметра η к его равновесному значению η_{eq} (время существования активированного состояния):

$$\tau_{s,\varepsilon} = \frac{T}{L} \frac{1}{|(\partial A / \partial \eta)_{eq}|} > 0. \quad (14)$$

Используя формулы (13), (14), можно определить времена релаксации $\tau_{T,\sigma}, \tau_{s,\sigma}, \tau_{T,\varepsilon}$, соответствующие различным условиям наблюдения. Из этих соотношений следует, что время существования данного неравновесного состояния зависит от того, каким образом оно было достигнуто и в каких условиях система находилась в дальнейшем. В многокомпонентной системе, где в число основных термодинамических переменных состояния входят концентрации компонентов, появляется спектр времен релаксации, между которыми должны существовать определенные соотношения [15].

Заметим, что уравнение (13) можно представить в виде

$$\eta(t) - \eta_{eq} = (\eta(t) - \eta_{eq})_0 \exp(-E_a/\Pi),$$

где $E_a = m(\partial A/\partial \eta)_{eq}$ — энергия, необходимая для активации термодинамической системы до состояния, характеризуемого текущим значением дополнительного параметра η (энергия активации); $\Pi = mT/(Lt)$ — удельная работа, которую должна совершить система, чтобы вернуться в равновесное состояние. Эти величины также зависят от условий активации.

Условие сосуществования фаз. Условие общего термодинамического равновесия системы, не совершающей работу, можно представить в виде

$$ds = \frac{du}{T} - \frac{\sigma_{ij}^e}{\rho T} d\varepsilon_{ij} - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n g_k dC_k + \frac{A}{T} d\eta = 0$$

или

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{p_h}{T} d\gamma - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n g_k dC_k + \frac{s_{ij}}{\rho T} de_{ij} + \frac{A}{T} d\eta = 0, \quad (15)$$

где $d\gamma = \rho^{-1} d\varepsilon_{ij}$ — изменение удельного объема; $p_h = -\sigma_{kk}^e/3$; $s_{ij} = \sigma_{ij}^e - \sigma_{kk}^e/3$; $e_{ij} = \varepsilon_{ij} - \varepsilon_{kk}/3$. В (15) учитывается, что $s_{ij}d((1/3)\varepsilon_{kk}\delta_{ij}) \equiv 0$, $(1/3)\sigma_{kk}^e\delta_{ij}de_{ij} \equiv 0$. Если эта система состоит из трех подсистем — двух фаз одного вещества и поверхности их раздела, уравнения Гиббса для каждой подсистемы можно записать в виде

$$\begin{aligned} du_k &= T_k ds_k - p_k d\gamma_k + g_k dC_k + s_{ij}^{(k)} \rho_k^{-1} de_{ij}^{(k)} - A_k d\eta_k, \quad k = 1, 2, \\ du_f &= T_f ds_f + \sigma_f d\Sigma, \end{aligned} \quad (16)$$

где индекс f соответствует величинам на поверхности раздела фаз; Σ — площадь поверхности раздела фаз; σ_f — поверхностная энергия; A_k — величина термодинамической силы, сопряженной с параметром активации, в фазе k . При таком подходе поверхность рассматривается в качестве двумерного образования, не имеющего объема и, следовательно, массы.

Для каждой фазы (фазы 1, 2) значение параметра активации зависит от термодинамических переменных ее состояния. Так как $u_k = u_k(s_k, \gamma_k, C_k, e_{ij}^{(k)})$ ($k = 1, 2$), имеем

$$d\eta_k = \left(\frac{\partial \eta_k}{\partial s_k}\right)_{\gamma, C_k, e} ds_k + \left(\frac{\partial \eta_k}{\partial \gamma_k}\right)_{s, C_k, e} d\gamma_k + \left(\frac{\partial \eta_k}{\partial e_{ij}}\right)_{s, C_k, \gamma} de_{ij} + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial \eta}{\partial C_k}\right)_{s, e, \gamma} dC_k.$$

Следовательно, уравнения Гиббса для фаз (16) можно представить в виде

$$du_k = T_k^a ds_k - p_k^a d\gamma_k + g_k^a dC_k + s_{ij}^{(k),a} \rho_k^{-1} de_{ij}^{(k)}, \quad k = 1, 2,$$

где $T_k^a = T_k - A_k(\partial \eta_k/\partial s_k)_{\gamma_k, C_k, e^{(k)}}$ — температура; $s_{ij}^{(k),a} = s_{ij}^{(k)} - A_k(\partial \eta_k/\partial e_{ij}^{(k)})_{s_k, C_k, \gamma_k}$ — компоненты деватора тензора напряжений; $g_k^a = g_k - A_k(\partial \eta_k/\partial C_k)_{s_k, \gamma_k, e^{(k)}}$ — химические потенциалы фаз; $p_k^a = p_k + A_k(\partial \eta_k/\partial \gamma_k)_{s_k, C_k, e^{(k)}}$ — давление в фазах в активированном состоянии.

Для замкнутой системы, не совершающей работу, имеем

$$\begin{aligned} ds &= ds_1 + ds_2 = 0, \quad d\gamma = d\gamma_1 + d\gamma_2 = 0, \quad dC_1 + dC_2 = 0, \quad d(u_1 + u_2) = -du_f, \\ \rho^{-1} de_{ij} &= \rho_1^{-1} de_{ij}^{(1)} + \rho_2^{-1} de_{ij}^{(2)} = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Выражая из уравнений Гиббса для фаз дифференциалы энтропии, из условия общего термодинамического равновесия ($ds = 0$) получаем

$$\left(\frac{1}{T_1^a} - \frac{1}{T_2^a}\right)du_1 + \left(\frac{p_1^a}{T_1^a} - \frac{p_2^a}{T_2^a}\right)d\gamma_1 - \left(\frac{g_1^a}{T_1^a} - \frac{g_2^a}{T_2^a}\right)dC_1 - \left(\frac{s_{ij}^{(1),a}}{T_1^a} - \frac{s_{ij}^{(2),a}}{T_2^a}\right)\frac{de_{ij}^{(1)}}{\rho_1} + \frac{\sigma_f}{T_f}d\Sigma_f = 0. \quad (18)$$

Следовательно, в силу независимости дифференциалов, входящих в выражение (18), фазы находятся в равновесии, если $g_1^a = g_2^a$, $T_1^a = T_2^a = T_f$, $s_{ij}^{(1),a} = s_{ij}^{(2),a}$. Так как дифференциалы $d\Sigma_f$ и $d\gamma_1$ (или $d\gamma_2$) нельзя считать независимыми, для давлений в фазах имеем

$$p_1^a = p_2^a - \frac{\sigma_f}{T} \frac{\partial \Sigma_f}{\partial \gamma_1}.$$

Условия равенства компонент девиаторов тензоров напряжений фазы выполняются на границе раздела, где в соответствии с (17) справедливо дополнительное условие

$$de_{ij}^{(2)} = -\frac{\rho_2}{\rho_1} de_{ij}^{(1)}.$$

Вследствие условности понятия границы раздела фаз при локальном описании фазовых переходов (когда все термодинамические параметры являются функциями пространственных координат и времени) необходимость введения в явном виде поверхности раздела фаз в качестве термодинамической подсистемы отсутствует. Внутренние поверхности раздела, в том числе межфазные, и их влияние на термодинамические свойства и условия равновесия могут быть описаны при введении в модель среды дополнительных параметров, обладающих особыми свойствами [13, 14].

Используя условие равновесия фаз, аналогично [16] можно получить некоторые простые обобщения уравнения Клапейрона — Клаузиуса для фазовых превращений первого рода в деформируемом твердом теле, находящемся в активированном состоянии.

Иные обобщения. Для активированного состояния можно обобщить иные термодинамические соотношения. Так, используя соотношение (8) и введенные выше обозначения для чувствительностей параметра активации к изменению основных термодинамических переменных состояния, уравнение Гиббса (6) для энергии представим в виде

$$dg = -(s - Aw_T) dT - \rho^{-1}(\varepsilon_{ij} + A\rho w_{ij}^\sigma) d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n (g_k - Aw_k) dC_k$$

или

$$dg = -s^a dT - \varepsilon_{ij}^a \rho^{-1} d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n g_k^a dC_k,$$

где индекс “ a ” соответствует активированному состоянию.

Поскольку расширение термодинамической системы за счет введения дополнительных параметров позволяет использовать весь аппарат термодинамики, для таких термодинамических величин, как энергия Гиббса, энтропия, внутренняя энергия и другие указанные выше, можно принять правило аддитивности. Тогда, используя равенство

$$g = \sum_{k=1}^n g_k^a C_k,$$

из последнего соотношения получаем обобщение уравнения Гиббса — Дюгема

$$s^a dT + \varepsilon_{ij}^a \rho^{-1} d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n C_k dg_k^a = 0.$$

В термодинамике с химическими потенциалами компонентов связаны не только условия равновесия фаз, но и скорости химических реакций, а также процессы переноса, играющие важную роль в формировании свойств материалов в условиях внешних воздействий. Так, в соответствии с законами термодинамики скорость химической реакции определяется уравнением, подобным (11):

$$\varphi = \frac{l}{T} A_{ch}.$$

Здесь $A_{ch} = -\sum_{i=1}^r \nu_i g_i$ — сродство химической реакции; ν_i — стехиометрический коэффициент компонента i в реакции; r — число химических реакций. Тогда в активированном состоянии имеем

$$\varphi = -\frac{l}{T} \sum_{i=1}^r \nu_i (g_i - Aw_i).$$

В [1, 2] на основе модели неравновесной термодинамики с дополнительным параметром, описывающим отклонение системы от равновесного состояния, для потоков массы в многокомпонентных деформируемых средах получены уравнения, учитывающие влияние нового параметра на коэффициенты диффузии и другие коэффициенты переноса под действием напряжений в неравновесных условиях. Проанализированы различные приближения, типичные для теории диффузии в твердых средах (например, приближения идеального и неидеального растворов; варианты описания диффузии по механизму внедрения и механизму замещения), частные модели диффузии в бинарных, тройных системах и т. п. Так, из третьего соотношения (7) с помощью (8) находим

$$dg_k = -(s_k - \delta_k w_T) dT - (\alpha_{ij}^{(k)} - \rho \delta_k w_{ij}^\sigma) \rho^{-1} d\sigma_{ij}^e + \sum_{j=1}^n (\beta_j^{(k)} + \delta_j w_j) dC_j$$

или (с учетом (9), (10))

$$\nabla g_k = -s_k^a \nabla T - \alpha_{ij}^{(k),a} \rho^{-1} \nabla \sigma_{ij}^e + \sum_{j=1}^n \beta_j^{(k),a} \nabla C_j, \quad (19)$$

где δ_k — энергия, необходимая для активации элемента с номером k :

$$\delta_k = -\left(\frac{\partial g_k}{\partial \eta}\right)_{\sigma, C_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial C_k}\right)_{\sigma, \eta}.$$

Используя соотношение (19), уравнения для потока массы компонента k в неизотермических условиях в виде

$$\mathbf{J}_k = -L_{kT} \frac{\nabla T}{T} - \sum_{l=1}^n L_{kl} \nabla \left(\frac{g_k}{T}\right)$$

(L_{kT} , L_{kl} — феноменологические коэффициенты) и проводя принятые в теории диффузии и термодинамике необратимых процессов преобразования, получаем

$$\mathbf{J}_k = -\rho \sum_{l=1}^n D_{kl}^a \nabla C_l - \rho \frac{D_{kT}^a}{T} \nabla T + \sum_{i,j=1}^3 B_{ij}^{(k),a} \nabla \sigma_{ij}^e. \quad (20)$$

Уравнения для потоков (20) содержат парциальные диффузионные коэффициенты D_{kl}^a , коэффициенты термодиффузии D_{kT}^a и коэффициенты переноса массы под действием напряжений (соотношения, связывающие коэффициенты переноса D_{kl}^a , D_{kT}^a , $B_{ij}^{(k),a}$ с феноменологическими коэффициентами и различными физическими величинами, здесь не приводятся). Верхний индекс “ a ” означает, что данные коэффициенты соответствуют активированному состоянию вещества, т. е. отличаются от коэффициентов, известных в теории диффузии. Коэффициенты D_{kl}^a , D_{kT}^a , $B_{ij}^{(k),a}$ состоят из коэффициентов переноса и величины их изменений вследствие активации [1, 2]. Величина и характер изменения дополнительных слагаемых при изменении физических величин, очевидно, зависят от способа создания активированного состояния (характера внешнего воздействия, термодинамических условий и др.).

Заключение. В работе предложено обобщение термодинамики необратимых процессов на неравновесные условия, реализуемые при поверхностной обработке материалов с помощью различных источников энергии, или на неравновесные условия их получения. Параметр активации, характеризующий степень отклонения системы от состояния равновесия, непосредственно связан с отклонением атомного объема от равновесного значения и включается во все термодинамические соотношения. Эволюция этого параметра зависит от характера изменения основных термодинамических переменных. Общность представленных соотношений и введенных понятий позволяет использовать термодинамическую теорию для объяснения различных закономерностей, наблюдаемых в неравновесных условиях: изменения скоростей реакций, увеличения коэффициентов переноса и др.

В работе [17] представлен один из примеров применения теории к описанию ускорения диффузии в поверхностном слое, наблюдаемого в условиях обработки поверхности материалов потоком электронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Князева А. Г., Псахье С. Г.** Моделирование неравновесной диффузии, сопровождаемой внутренними напряжениями // Физ. мезомеханика. 2005. Т. 8. С. 41–44. (Спецвыпуск).
2. **Knyazeva A. G., Psakhie S. G.** Irreversible mass transfer during interaction of charged beams with surface proceedings // Изв. вузов. Сер. Физика. 2006. Т. 49, № 8. С. 169–172. (Приложение).
3. **Псахье С. Г., Зольников К. П., Панин В. Е.** Построение неравновесных диаграмм состояния T - n -типа и анализ на их основе температурной зависимости фазового состава // Изв. вузов. Сер. Физика. 1985. Т. 28, № 8. С. 69–72.
4. **Zolnikov K. P., Psakhie S. G., Panin V. E.** Alloy phase diagrams using temperatures, concentration and density as variables // J. Phys. F. 1986. V. 16, N 8. P. 1145–1152.
5. **Psakhie S. G., Zolnikov K. P., Kryzhevich D. S., Lipnitskii A. G.** On structural defect generation induced by thermal fluctuations in materials with a perfect lattice under dynamic loading // Phys. Lett. A. 2006. V. 349. P. 509–512.
6. **Psakhie S. G., Zolnikov K. P., Kryzhevich D. S.** Elementary atomistic mechanism of crystal plasticity // Phys. Lett. A. 2007. V. 367. P. 250–253.
7. **Де Грот С.** Неравновесная термодинамика / С. Де Грот, П. Мазур. М.: Мир, 1964.
8. **Дьярмати И.** Неравновесная термодинамика: теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974.
9. **Седов Л. И.** Механика сплошной среды: В 2 т. М.: Наука, 1983.

10. **Псахье С. Г., Зольников К. П., Крыжевич Д. С., Тюменцев А. Н.** О термофлуктуационном формировании локальных структурных изменений в кристалле в условиях динамического нагружения // Физ. мезомеханика. 2005. Т. 8, № 5. С. 55–60.
11. **Михайлов И. Г.** Основы молекулярной акустики / И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. М.: Наука, 1964.
12. **Новик А.** Релаксационные явления в кристаллах / А. Новик, Б. Берри. М.: Атомиздат, 1975.
13. **Князева А. Г.** О моделировании необратимых процессов в материалах с большим числом внутренних поверхностей // Физ. мезомеханика. 2003. Т. 6, № 5. С. 11–27.
14. **Maugin Gerard A., Muschik W.** Thermodynamics with internal variables // J. Non-Equilibrium Thermodynamics. 1994. V. 19, N 3. P. 217–289.
15. **Горбань А. Н.** Очерки о химической релаксации / А. Н. Горбань, В. И. Быков, Г. С. Яблонский. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1986.
16. **Князева А. Г.** Обобщение уравнения Клапейрона — Клаузиуса в связанной термомеханической модели // ПМТФ. 1999. Т. 40, № 6. С. 103–111.
17. **Тян А. В., Князева А. Г., Псахье С. Г.** Нелинейные эффекты в поверхностном слое никелида титана в условиях его неравновесной активации импульсным электронным пучком // Изв. вузов. Сер. Физика. 2007. Т. 50, № 3. С. 8–16.

*Поступила в редакцию 20/XI 2007 г.,
в окончательном варианте — 9/I 2008 г.*
