

01; 05

Динамическая природа конденсированного состояния в реальных процессах

© Т.А. Шахназаров

Институт физики ДагНЦ РАН,
367003 Махачкала, Россия
e-mail: oftpm@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 13 февраля 2009 г.)

Рассмотрено поведение конденсированных систем при удалении от термодинамического равновесия под внешним воздействием. Изучено взаимодействие необратимых процессов в таких системах в условиях, когда это взаимодействие приобретает нелинейный характер. Полученные представления позволили исследовать процессы и в качестве примеров выявить механизмы самоорганизации при трех динамических эффектах: безыносного трения, резонансного режима мартенситных термоупругих превращений, химического диспергирования при легировании металлических сплавов. В заключение сделан вывод о необходимости усиления связи между микро- и макропроцессами при оптимизации внешнего воздействия в конденсированных системах.

PACS: 0570-a

Введение

Совершенствование конструкционных и функциональных материалов связано с необходимостью углубления представлений о процессах, протекающих в жидкостях и твердых телах. Так, изучение процессов, протекающих при внедрении элементов в атомарном состоянии в металлический расплав, позволило разработать [1] и освоить в производстве¹ ряд простых методов получения металлических сплавов. Углубление представлений о диссипативных процессах в твердых телах при трении скольжения дало возможность установить принципиальные закономерности проявления эффекта безыносного трения [2] и практически осуществить его в серийных двигателях внутреннего сгорания.² Исследование динамики взаимосвязи между микро- и макропроцессами в твердых телах при фазовых превращениях обеспечило разработку резонансного режима термоупругих мартенситных превращений [3]. При таком режиме достигалось увеличение скорости превращения на порядок без повышения температуры источника тепла. Это создало возможность применения рассматриваемых материалов для переработки низкопотенциальных источников тепла.

Исследования динамических эффектов в работах [1–3] базировались на существующих представлениях термодинамики необратимых процессов с учетом постулата о локальном равновесии и вариационных принципов [4], в том числе и интегрального принципа [5]. Рассматриваемые исследования обеспечивали возможность целенаправленного выбора технического решения поставленной задачи. Но при этом не удавалось исключить

элемент риска и окончательный результат был непредсказуем.

Накопленный опыт показал, что назрела необходимость в более глубоком рассмотрении динамических особенностей жидкостей и твердых тел. При этом, естественно, нужно исходить из условия, что основой поведения рассматриваемых систем на микроуровне является динамическое взаимодействие ближайших соседей (атомов, молекул). При динамическом взаимодействии в конденсированной среде движение связывается с силой, а точнее, с силовым полем, в котором перемещается частица. Взаимодействие между материальными точками в нерелятивистской механике описывается зависимостью, получаемой прибавлением к функции Лагранжа невзаимодействующих точек определенной функции координат. В результате функция Лагранжа закрытой системы получается как алгебраическая сумма кинетической и потенциальной энергии:

$$h = \sum \frac{m_a \dot{\vartheta}_a^2}{2} - U(r_a). \quad (1)$$

Здесь r_a — радиус-вектор точки a .

Динамическое взаимодействие при большом числе частиц определяет статистические закономерности, на базе которых появляется возможность расчета макросвойств рассматриваемых систем, оценки особенностей их движения и взаимодействия между собой и с окружающей средой. Статистический метод исходит из фундаментальных соображений о связи между свойствами частиц макросистемы и ее физико-химическим поведением. Физические и химические свойства рассматриваемой системы не могут зависеть ни от чего иного, кроме внешних условий, в которых находится система, и свойств самих частиц, из которых она состоит.

В твердых телах средняя энергия взаимодействия частиц значительно превышает их среднюю кинетиче-

¹ Акт внедрения высокопрочного чугуна на Южуралмашзаводе (г. Орск) от 2.12.1967 г. Акт освоения сплава алюминий–свинец на ОАО „КЗТМ“ (г. Каспийск, Дагестан) от 24.09.2005 г.

² Акт испытаний на ОАО „Дагдизель“ (г. Каспийск, Дагестан) от 9.08.2004 г.

скую энергию, результатом чего является образование плотной периодической структуры. В жидкостях средняя потенциальная и средняя кинетическая энергия частиц близка по величине. Молекулы жидкости удерживаются вместе благодаря наличию потенциальной составляющей энергии. Эти молекулы очень подвижны и сохраняют только объем, а не форму тела. Но как в твердых телах, так и в жидкостях поведение системы на микроуровне определяется суммарным действием кинетической и потенциальной составляющих энергии частиц.

Равновесное макроскопическое состояние конденсированных систем есть наиболее вероятное их состояние. Однако при тех же внешних условиях система может находиться и в других состояниях, т.е. возможны отклонения значений параметров от равновесных, называемые флуктуациями. Наличие флуктуаций является необходимым следствием динамической природы конденсированного состояния. Флуктуации имеют место как в равновесном, так и в неравновесном состояниях, реально проявляются при различных процессах и позволяют установить связь между микро- и макропроцессами. Так, в работе [6] оценка флуктуаций плотности в жидкостях вблизи состояния термодинамического равновесия позволила установить непосредственную связь между параметрами, определяющими состояние системы в феноменологическом смысле, и статистическими свойствами рассматриваемой системы. В результате удалось количественно определить долю светового потока, рассеиваемого при опалесценции.

Но по мере удаления от термодинамического равновесия поведение систем, как показано в [4], значительно усложняется. Усложняются роль флуктуаций и связь между микро- и макропроцессами, что требует специального рассмотрения.

Динамика взаимодействия необратимых процессов в конденсированных системах

Рациональность внешнего воздействия, создающего определенные изменения в материале, будет определяться степенью влияния его на механизмы взаимосвязи между микро- и макропроцессами в рассматриваемой системе. При этом чрезвычайная сложность необратимых процессов в молекулярном масштабе затрудняет статистическое рассмотрение реального динамического воздействия в конденсированных системах. В ряде случаев использование крупноструктурного разбиения фазового пространства позволяет, как показано в [7], избежать трудностей при рассмотрении диссипативных систем. Такой подход был использован в [3] при анализе резонансного режима термоупругих мартенситных превращений. Но в более широком плане необходимость анализа процессов возрастания энтропии и изучения соотношений между скоростью процессов и уровнем

сродства сохраняется. Как отмечено в [8], подобный анализ необходим для решения вопроса о том, какие процессы возможны в результате взаимодействия (сопряжения), т.е. в результате использования прироста энтропии, происходящего в другом процессе.

Хорошо известно взаимодействие необратимых процессов, характеризуемое коэффициентами взаимодействия, для которых соотношение взаимности Онзагера выведено на основании оценки малых флуктуаций вблизи состояния термодинамического равновесия [8]. При этом согласование макроскопической необратимости с микроскопической обратимостью осуществлено с учетом инвариантности всех механических уравнений движения по отношению к преобразованию $t \rightarrow -t$.

Известно также взаимодействие между процессами, не связанными феноменологическими коэффициентами, которое называют стационарным взаимодействием [8]. При этом также проявляются микроскопическая обратимость и феноменологические линейные соотношения между значениями скорости необратимых процессов и уровнем сродства.

При возрастании интенсивности внешнего воздействия усложняется связь между микро- и макроповедением систем. Усложняется и приобретает нелинейную зависимость взаимодействие необратимых процессов. На примере поведения поликристаллических материалов при пластической деформации можно проследить за изменением взаимодействия необратимых процессов по мере возрастания внешнего воздействия.

Развитие термоактивационного подхода к проблеме прочности твердых тел позволило рассматривать пластическую деформацию как суммарный эффект взаимодействия процесса разрушения кристаллической решетки под действием внешних сил и релаксационного процесса ее восстановления под действием межмолекулярных (межатомных) сил. Как показано в [9], даже в равновесном состоянии динамическое поведение молекул решетки порождает движение элементарных дефектов, сопровождающееся разрывом межмолекулярных связей в одном месте с одновременным их восстановлением в другом. Такой термоактивационный эффект при деформации связывает противоположно направленные процессы образования дефектов и их ликвидации с восстановлением межмолекулярной связи. При интенсификации внешнего воздействия значительно усложняется взаимодействие рассматриваемых процессов, что наглядно проявляется при больших пластических деформациях.

Как показано в [10], главной характеристикой больших пластических деформаций является наличие развитой деформации с появлением разориентировок кристаллических микрообластей. В рассматриваемых условиях по мере усиления внешнего воздействия плотность дислокаций уменьшается и достигает типичных для исходных недеформированных состояний значений, т.е. дислокационный механизм перестает принимать участие в пластической деформации. Макроскопическое формоизменение материала коррелирует с крупномасштаб-

ными неоднородностями кристаллографической ориентации. Направленная непрерывная деформация приводит к фрагментации кристалла — разбиению его на микрообласти, разориентированные на углы порядка нескольких градусов. Каждый элементарный акт перегруппировок структурных частиц сопровождается локальными перемещениями и изменениями конфигурации их расположения. При этом в сильных полях внешних воздействий появляются локальные сдвигонеустойчивые состояния [11] и резко увеличивается число молекул (атомов), вовлеченных в процесс разрыва межмолекулярной (межатомной) связи. Локальная неустойчивость является наиболее сильным видом неустойчивости в кристаллах и именно благодаря ей, как было отмечено в [12], возникает динамическая стохастичность, или хаос. Детально рассмотренные в [10] структурные особенности пластических деформаций приводят к выводу, что в этом случае имеет место слабый хаос в геометрическом строении кристалла. Образующийся в рассматриваемых условиях дальний порядок можно увязать (в соответствии с [12]) не с периодичностью структур, а с их почти периодичностью (конечное число несоизмеримых периодов) или с условной периодичностью (бесконечное число несоизмеримых периодов).

Рассмотренные структурные особенности принципиально отличаются от изменений, происходящих при деформации в условиях работы дислокационного механизма, для которого характерно незначительное усиление воздействия коллектива на разрыв межмолекулярной связи. В усилении энергии разрыва связи оно выражается в пределах от 0.25 до 1 D_0 (D_0 — энергия диссоциации связи) [9].

Для оценки особенностей системы в условиях значительных пластических деформаций необходимо рассматривать флуктуации плотности среды с учетом динамики внешнего воздействия на эту среду, так как при высоких напряжениях энергия активации разрыва связей становится зависимой в явном виде от интенсивности напряжений и структурного состояния материала [9,10].

Оценку динамических особенностей такой сложной системы уже нельзя производить рассмотрением одиночной межмолекулярной связи. Динамическая оценка систем с учетом внешнего воздействия и возросшего в связи с этим влияния коллектива рассмотрена в [13], где исходили из представлений об инерциальном движении и соударениях молекул. При этом полностью пренебрегали взаимосвязью между динамическими состояниями отдельных молекул, т.е. имела место гипотеза молекулярного хаоса. Анализ временной зависимости флуктуаций плотности в [13] показал, что эволюция рассматриваемых величин характеризуется немонотонным стремлением к единице, проходя через ряд максимумов и минимумов.

Такая качественная оценка проявления флуктуаций с учетом возросшего внешнего динамического воздействия указывает на необходимость применения

флуктуационно-диссипативной теоремы [14], которая может дополнить оценку взаимодействия необратимых процессов через анализ изменения энтропии в них.

Анализ проявления флуктуаций плотности в [6] базировался на том, что изолированная система при внешних воздействиях принимает только те состояния, которые принадлежат одному значению энергии ($dU = 0$). Для рассматриваемой нами диссипативной системы с изменяющейся величиной внутренней энергии ($dU \neq 0$) проявление флуктуаций необходимо связывать с флуктуационно-диссипативной теоремой. Зависимость

$$\mathbf{F} = \frac{\partial U}{\partial \alpha}, \quad (2)$$

как отмечено в [14], показывает, что векторные силы внешнего воздействия (\mathbf{F}) термодинамически сопряжены векторным переменным α через изменения скалярной величины — внутренней энергии системы (U), объединяющие действие различных сил и оцениваемые изменениями энтропии. Так что, если при работе зависимости (2) происходит изменение внутренней энергии U и от действия другой внешней силы, то это обязательно отразится на взаимосвязи между рассматриваемыми \mathbf{F} и α .

Такая интерпретация зависимости (2) может быть положена в основу рассмотрения взаимодействия реальных необратимых процессов при интенсификации внешнего воздействия с оценкой оптимизации этого воздействия по изменениям энтропии в сторону понижения.

Оценки механизмов самоорганизации в реальных процессах

Воздействие необратимых процессов, если оно имеет нелинейный характер, может послужить основой для самоорганизации. Более того, проявление самоорганизации в системе необходимо рассматривать как оптимизацию внешнего динамического воздействия на процессы, протекающие в рассматриваемой системе. При этом, учитывая, что инструментом динамического воздействия являются флуктуации, особую роль в каждом конкретном случае нужно отвести выбору типа флуктуаций, ответственных за взаимосвязь протекающих процессов. Убедителен пример, когда при разработке концепции прочности твердых тел исходили из двух подходов: на основе флуктуации одиночной межатомной связи и на основе отрицательных флуктуаций плотности — дилатонах. Анализ обоих подходов в [15] показал, что дилатонная модель способна объяснить термофлуктуационную генерацию трещин с экспериментально наблюдаемой величиной энергии активации; зарождение трещины не связывается с вызывающим пластическую деформацию перемещением структурных дефектов, т.е. при выборе дилатонной модели проявляется более полная связь между микро- и макропроцессами, характеризующая

более точную оценку взаимодействия рассматриваемых процессов.

Оценки возможных механизмов проявления самоорганизации в реальных системах и их классификацию удобно провести на основе рассмотрения конкретных примеров.

Исследование механизма самоорганизации в условиях стационарного взаимодействия необратимых процессов

В работе [2] изучено поведение системы в неравновесном состоянии при трении скольжения в пластических материалах. В рассматриваемых условиях независимыми внешними силами, определяющими процессы дефектообразования и рекристаллизации решетки в деформируемом поверхностном слое материала, являются сдвиговое усилие и межмолекулярные (межатомные) силы связи. Связанными с ними зависимыми переменными являются соответственно скорость образования дефектов и рекристаллизация решетки (релаксационный процесс). Но процессы дефектообразования и релаксации оказываются связанными между собой через общее изменение внутренней энергии системы (в соответствии с флуктуационно-диссипативной теоремой).

Представленное в [9] кинетическое уравнение пластической деформации в обобщенном виде

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{\sigma_i} (\dot{U}_e + \dot{q}) \quad (3)$$

(\dot{U}_e — скорость возрастания внутренней энергии при дефектообразовании, \dot{q} — скорость теплового эффекта при движении и релаксации дефектов) характеризует такую двойственную природу этого процесса независимо от механизма деформации (дислокационного или объемного). В (3) скорости возрастания внутренней энергии при дефектообразовании и теплового эффекта от движения и релаксации дефектов равны

$$\dot{U}_e = A_\Sigma \operatorname{sh} \left(\frac{A_f^0 - U_e^0}{2RT} \right), \quad (4)$$

$$\dot{q} = B_\Sigma \operatorname{sh} \left(\frac{A_f^0 + U_e^0}{2RT} \right) \quad (5)$$

(U_e^0 — плотность энергии в локальном микрообъеме, A_Σ и B_Σ — постоянные коэффициенты).

Как видно из зависимостей (4) и (5), по мере возрастания скрытой энергии в локальном микрообъеме при увеличении скорости пластической деформации процессы дефектообразования и релаксации будут стремиться к выравниванию, т.е. система должна прийти к динамической стабилизации структурных изменений. Такое взаимодействие в соответствии с [8] можно классифицировать как стационарное.

Для приращения энтропии рассматриваемого стационарного взаимодействия можно записать:

$$T \frac{d_i s}{dt} = A_m \frac{dU_e}{dt} + A_d \frac{dq_1}{dt} + A_h \frac{dq_2}{dt} > 0. \quad (6)$$

В уравнении (6) A_m , A_d , A_h соответственно представляют сродство реакций образования дефектов от внешнего воздействия, перемещения дефектов под действием их градиента концентрации, аннигиляции дефектов под действием сил межатомной (межмолекулярной) связи. Далее q_1 — часть теплового эффекта q от движения дефектов, q_2 — часть теплового эффекта q , выделяемого при аннигиляции дефектов.

Условия стационарности описываются соотношением:

$$\frac{dU_e}{dt} - \frac{dq_1}{dt} - \frac{dq_2}{dt} = 0. \quad (7)$$

В рассматриваемых стационарных условиях процессы образования дефектов, перемещения и аннигиляции определяются простыми феноменологическими соотношениями:

$$\begin{aligned} \frac{dU_e}{dt} &= L_{11} \frac{A_m}{T} + L_{12} \frac{A_d}{T} + L_{13} \frac{A_h}{T}, \\ \frac{dq_1}{dt} &= L_{21} \frac{A_m}{T} + L_{22} \frac{A_d}{T} + L_{23} \frac{A_h}{T}, \\ \frac{dq_2}{dt} &= L_{31} \frac{A_m}{T} + L_{32} \frac{A_d}{T} + L_{33} \frac{A_h}{T}, \end{aligned} \quad (8)$$

в которых коэффициенты L_{ik} характеризуют линейные соотношения между потоками и движущими силами.

Используя феноменологические уравнения (8), находим

$$A_m = \frac{1}{D} \frac{(L_{22}L_{33} - L_{12}L_{23} - L_{23} + L_{13}L_{22}) \cdot \dot{\varepsilon}}{L_{11}L_{22}L_{33} - L_{11}L_{23}L_{32} + L_{12}L_{23}L_{31} - L_{12}L_{21}L_{33} + L_{13}L_{21}L_{32} - L_{13}L_{22}L_{31}}. \quad (9)$$

В условиях стационарного механизма пластической деформации в соответствии с уравнением (6) приращение энтропии положительно. Но при эффекте безыносного трения, когда появляются большие пластические деформации, движение дефектов ($A_d \frac{dq_1}{dt}$) уже не определяется диффузионными процессами, на что указывают следующие причины.

Результаты оценки структурных превращений, полученных в реальных экспериментах на материалах медь—графит, медный сплав, сплав алюминий—свинец, показали [2], что в условиях реализации эффекта безыносного трения образующиеся дефекты группируются в большие скопления. На микроструктурах, полученных в экспериментах методом молекулярной динамики, наглядно проявляется формирование самостоятельной фазы из дефектов. Получаемое двухфазное равновесие становится термодинамически выгоднее, чем однородно искаженный кристалл. В [2] отмечено, что в условиях больших пластических деформаций наличие сильной

локализации деформации приводит к появлению в поверхностном слое сдвиговой неустойчивости. Локальные сдвигоустойчивые возбужденные состояния находятся в динамическом равновесии с окружающей их кристаллической средой и приводят к состоянию, подобному двухфазному, когда в материале возникают области с высокой концентрацией дефектов структуры, чередующиеся с областями малоискаженной кристаллической фазы. В такой ситуации нарушается процесс перемещения дефектов в соответствии с градиентом их концентрации, и числитель в уравнении (9) становится отрицательным. Следовательно рассматриваемая система начинает работать с понижением энтропии на отдельных участках и переходит в режим самоорганизации.

Исследование механизма самоорганизации в условиях резонансного эффекта при стационарном взаимодействии необратимых процессов

При термоупругих мартенситных превращениях в условиях обеспечения максимального влияния скрытой теплоты фазового перехода на скорость превращения достигаются самопроизвольные колебания скорости перемещения фазовой границы на фоне ее монотонного движения вдоль образца материала. В рассматриваемой системе [3] при протекании реакции фазового превращения независимыми переменными являются температура и деформация, а связанными с ними зависимыми переменными — соответственно поток тепла и механическое напряжение. Для приращения энтропии в рассматриваемых условиях можно записать

$$T \frac{d^i s}{dt} = A_q \frac{dQ}{dt} + A_M \frac{d\sigma}{dt} > 0, \quad (10)$$

где A_q , A_M — величины сродства, соответствующие рассматриваемым процессам переноса.

Но в такой двухфазной системе оценки потока тепла и скорости изменения механического напряжения весьма осложняются. Термодинамическая оценка подобных фазовых превращений [16] позволяет рассматривать их как результат суммарного действия перепада свободной энергии при фазовом превращении и величины упругой энергии двухфазной системы. Интерпретация такого подхода для рассматриваемого нами случая в [3] дала условия фазового превращения

$$\Delta\varphi + e\{\sigma(\varepsilon)\} < 0, \quad (11)$$

где $\Delta\varphi$ — барьер свободной энергии при фазовом превращении, $e\{\sigma(\varepsilon)\}$ — упругая энергия двухфазной системы, отнесенная к единице объема. Для $\Delta\varphi$ в рассматриваемых неравновесных условиях по аналогии с [17] можно записать

$$\Delta\varphi = \Delta\mu = \Lambda(T_f - T_0)/T_0, \quad (12)$$

где $\Delta\mu$ — разность термодинамических потенциалов контактирующих фаз; Λ — скрытая теплота фазового

перехода; T_0 — температура фазового равновесия в отсутствие механического напряжения; T_f — температура фазового превращения.

Для изменения упругой энергии, используя подобные оценки в [18], можно записать

$$e\{\sigma(\varepsilon)\} = \sigma_i \varepsilon_s, \quad (13)$$

где σ_i — поле внутренних напряжений, ε_s — собственная (спонтанная) деформация превращения.

При осуществлении процесса фазового превращения за счет расходования тепла внешней среды определенная скорость превращения достигается поддержанием определенной разности термодинамических потенциалов контактирующих фаз $\Delta\mu$, что обеспечивается поддержанием определенной температуры T_f в зоне превращения за счет контролируемых скоростей подвода и отвода тепла с концов образца материала. Тогда скорость теплового потока внутри образца будет равна

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ_1}{dt} - \frac{dQ_2}{dt} - \frac{dQ_3}{dt}, \quad (14)$$

где $\frac{dQ_1}{dt}$ — скорость подвода тепла к образцу с одного конца, $\frac{dQ_2}{dt}$ — скорость отвода тепла от образца с другого конца, $\frac{dQ_3}{dt} = \frac{d\Lambda}{dt}$ — скорость поглощения (или выделения) скрытой теплоты фазового превращения.

Но при рассматриваемых фазовых превращениях [3] наряду с тепловыделением Q_3 необходимо учитывать и изменения поля внутренних напряжений σ_i , которые фиксируются изменениями напряжения на концах образца, т. е. наблюдаемые временные изменения внешнего напряжения (на концах образца) равны

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{d\sigma_i}{dt}. \quad (15)$$

Таким образом, для приращения энтропии, обусловленного необратимыми процессами потока тепла и изменениями напряжения в материале можно записать

$$T \frac{d^i S}{dt} = A_q \left(\frac{dQ_1}{dt} - \frac{dQ_2}{dt} - \frac{dQ_3}{dt} \right) + A_M \frac{d\sigma_i}{dt} > 0, \quad (16)$$

где $A_q = -R(T_h - T_k) = -R\Delta T_q$ (T_h — температура в начальной точке образца, T_k — температура на конце образца, R — универсальная газовая постоянная), A_M — собственная деформация превращения.

Для скоростей процессов в обычном режиме необходимо записать следующие феноменологические соотношения:

$$\begin{aligned} \frac{dQ_1}{dt} - \frac{dQ_2}{dt} - \frac{dQ_3}{dt} &= L_{11} \frac{-R\Delta T_q}{T} + L_{12} \frac{\varepsilon_s}{T}, \\ \frac{d\sigma_i}{dt} &= L_{21} \frac{-R\Delta T_q}{T} + L_{22} \frac{\varepsilon_s}{T}. \end{aligned} \quad (17)$$

Линейные коэффициенты L_{12} и L_{21} характеризуют взаимодействие двух необратимых процессов, проявляемое

через определенную скорость поглощения (или выделения) тепла и изменения механического напряжения при фазовом превращении, т. е. рассматриваемое термоупругое фазовое превращение обеспечивает стационарность взаимодействия.

Заменив потоки их значениями по уравнениям (17) и подставив в уравнение (16), получаем

$$\begin{aligned} \frac{d_i s}{dt} = & -\frac{-R\Delta T_q}{T} \left(L_{11} \frac{-R\Delta T_q}{T} + L_{12} \frac{\varepsilon_s}{T} \right) \\ & + \frac{\varepsilon_s}{T} \left(L_{21} \frac{-R\Delta T_q}{T} + L_{22} \frac{\varepsilon_s}{T} \right) = L_{11} \left(\frac{-R\Delta T_q}{T} \right)^2 \\ & + (L_{12} + L_{21}) \frac{-R\Delta T_q}{T} \cdot \frac{\varepsilon_s}{T} + L_{22} \left(\frac{\varepsilon_s}{T} \right)^2 > 0. \quad (18) \end{aligned}$$

Полученная квадратичная форма зависимости приращения энтропии, как и в случаях рассмотренных в [8], должна быть положительной при всех положительных и отрицательных значениях переменных ΔT_q и ε_s .

Проведенная оценка приращения энтропии соответствует обычному режиму термоупругого фазового превращения, когда скорость превращения зависит только от скорости подвода и отвода тепла от фазовой границы. В случае резонансного режима скорость фазового превращения становится независимой переменной, определяемой извне задаваемым составом материала по его длине вдоль направления превращения. Тогда вместо феноменологических соотношений (18) необходимо записать:

$$\begin{aligned} \frac{dQ_1}{dt} - \frac{dQ_2}{dt} - \frac{dQ_3}{dt} = & L_{11} \frac{-R\Delta T_q}{T} + L_{12} \frac{\varepsilon_s}{T} + L_{13} \frac{\Delta\mu}{T}, \\ \frac{d\sigma_i}{dt} = & L_{21} \frac{-R\Delta T_q}{T} + L_{22} \frac{\varepsilon_s}{T} + L_{23} \frac{\Delta\mu}{T}, \quad (19) \\ V_{f_i} = & L_{31} \frac{-R\Delta T_q}{T} + L_{32} \frac{\varepsilon_s}{T} + L_{33} \frac{\Delta\mu}{T}. \end{aligned}$$

В этом случае стационарного взаимодействия необратимых процессов на участке перехода фазовой границы будет происходить перенос тепла навстречу градиенту температуры. Как показано в [3], в рассматриваемом резонансном режиме начальное замедление скорости фазового превращения, определяемое природой протекающего колебательного процесса, исключается за счет соответствующего искусственного возрастания температуры фазового превращения и связанного с этим протекания реакции превращения с расходом теплосодержания материала (а не притока тепла извне). Если изменение температуры фазового превращения по длине образца соответствует параметру гармонического колебания выбранной термодинамической системы, то возрастание скорости процесса идет до полного завершения его в конце образца материала. Используя

феноменологические уравнения (19), находим, что

$$A_q = \frac{L_{22}L_{33} - L_{12}L_{23} - L_{23}^2 + L_{13}L_{22}}{L_{11}L_{22}L_{33} - L_{11}L_{23}L_{32} + L_{12}L_{23}L_{31} - L_{12}L_{21}L_{33} + L_{13}L_{21}L_{32} - L_{13}L_{22}L_{31}} < 0, \quad (20)$$

которое в рассматриваемом случае становится отрицательным, т. е. резонансному режиму фазового превращения сопутствует понижение энтропии на отдельном участке и система переходит в режим самоорганизации.

Исследование механизма самоорганизации в условиях импульсного режима стационарного взаимодействия необратимых процессов

В работе [1] на термодинамической основе систематизирован накопленный опыт по реализации эффекта химического диспергирования при получении металлических сплавов сверх пределов растворимости компонентов. Показано, что при правильной организации процесса поток восстанавливаемых атомов легирующего элемента в объем основного металла осуществляется в режиме стационарного необратимого процесса. При этом вместо обычного процесса растворения прохождение легирующего элемента через границу расплава основного металла в его объем обеспечивается при восстановлении элемента на поверхности расплава с последующим его внедрением, когда упругость элемента в активизированном атомарном состоянии преодолевает поверхностное натяжение расплава. В отличие от обычного процесса легирования металлическим элементом, осуществляемого применением дорогостоящих лигатур, герметизированных ковшей и автоклавов, рассматриваемый процесс производится только за счет высокой кинетической энергии элемента в момент восстановления его из естественных химических соединений. Основной движущей силой рассматриваемого процесса является разность химических потенциалов реакции восстановления, обеспечивающая высокую скорость восстанавливаемых атомов на поверхности расплава.

В такой открытой системе по мере накопления внедренных частиц легирующего элемента в объеме расплавленного металла будет усиливаться процесс укрупнения этих включений за счет сил межфазного напряжения до пределов, требующих рассмотрения их как самостоятельный расплав. Так что результат сплавообразования должен определяться суммарным действием двух противоположно направленных необратимых процессов. Реальные оценки сплавообразования в [1] указали на значительные возможности накопления легирующего элемента в объеме расплава в виде мельчайших включений, что связано с наличием определенных особенностей в поведении взаимодействующих процессов. Полученная в [19] картина распределения частиц свинца в объеме алюминия показала, что основная масса легирующего элемента распределяется в виде мельчайших включений определенного размера. В дальнейшем на этом фоне

появляются более крупные образования свинца, представляющие собой не до конца соединившиеся в капли мельчайшие образования. Размер создающихся капель предельного размера, как показано в [19], поддается регулированию за счет воздействия на процесс восстановления легирующего элемента при его внедрении в расплав основного металла.

Исходя из цели настоящего исследования необходимо установить, каким образом особенности процесса формирования самостоятельной фазы легирующего элемента в объеме расплава основного металла связаны с исходным процессом восстановления и внедрения его в расплав. При термодинамическом анализе рассматриваемой системы, состоящей из исходных восстанавливаемых частиц A и получаемых в итоге капель легирующего элемента B в расплаве основного металла, можно применить подход, выработанный в [20], к процессам фазовых превращений в металлических системах. Такой анализ определяет ситуацию, когда все капли, возникающие в жидкой среде, должны в процессе их постоянного роста пройти через критический размер, образующий „узкие ворота“ (по [20]) для процесса быстрого макроскопического перехода в обособленную каплю легирующего элемента.

Неустойчивость состояния расплава металла с внедренными частицами нерастворимого легирующего элемента определенного радиуса r^* выражается формальным образом в том, что термодинамический потенциал Φ образованной системы имеет при $r = r^*$ не минимальное значение, как при обычном устойчивом термодинамическом равновесии, а максимальное. Обозначив состояние, соответствующее отсутствию внедренных частиц через Φ_0 , имеем

$$\Delta\Phi = \Phi - \Phi_0 = \varphi_A N_A + \varphi_B N_B + 4\pi r^2 \sigma - \varphi_A (N_A + N_B),$$

т. е.

$$\Delta\Phi = -(\varphi_A - \varphi_B) N_B + 4\pi r^2 \sigma,$$

или

$$\Delta\Phi = -\frac{\varphi_A - \varphi_B}{V_B} \cdot \frac{4\pi}{3} r^3 + 4\pi\sigma r^2.$$

Полагая, что $\varphi_B - \varphi_A + \frac{2\sigma}{r} V_B = 0$ и $\frac{\varphi_A - \varphi_B}{V_B} = \frac{2\sigma}{r^*}$, получаем

$$\Delta\Phi = 4\pi\sigma \left(\frac{-2}{3} \frac{r^3}{r^*} + r^2 \right).$$

При увеличении r от нуля это выражение сначала возрастает, достигая при $r = r^*$ максимального значения

$$\Delta\Phi_{\max} = \frac{4\pi\sigma}{3} r^{*2}, \quad (21)$$

а затем убывает при увеличении r сверх критического значения. Величина $\Delta\Phi_{\max}$ представляет собой потенциальный барьер, который образуется при взаимодействии двух рассматриваемых необратимых процессов и аналогичен энергии активации в процессах химического превращения и диффузии.

Термодинамическая оценка системы $A + B$ в метастабильном состоянии, связанная с переходом $A \rightarrow B$ ($\varphi_A > \varphi_B$), приводит к результатам, имеющим место лишь для процессов, протекающих с определенной вероятностью, при исключении всех других процессов, которые приводят к макроскопическому развитию устойчивой фазы B .

В соответствии с отмеченным появление в объеме расплава основного металла частиц критического размера может происходить только в импульсном режиме за счет флуктуаций скорости восстановления легирующего элемента с преодолением поверхностного натяжения расплава. При этом в зависимости (21), в соответствии с особенностью рассматриваемого нами процесса (в отличие от процессов в [20]), необходимо учитывать межфазное натяжение границы основной металл–внедренная частица. Кроме того, результаты экспериментов по регулированию размеров включений легирующего элемента в объеме основного металла при получении сплавов алюминий–свинец [19] показали, что размер этих включений напрямую зависит от степени концентрации потока восстанавливаемых атомов на поверхность расплава исходного металла. При этом в первую очередь должна быть обеспечена надлежащая скорость потока, достаточная для внедрения в расплав восстановленных атомов в виде частиц критического размера. В таких условиях общее процентное содержание внедренных легирующих частиц регулировалось продолжительностью процесса восстановления легирующего элемента из исходного соединения.

Для приращения энтропии, обусловленного необратимыми процессами восстановления легирующего элемента, внедрения его в объем расплава и перехода в самостоятельные капли новой фазы в объеме основного металла, необходимо записать

$$T \frac{d_i s}{dt} = A_1 \frac{dN_1}{dt} + A_2 \frac{dN_2}{dt} + A_3 \frac{dN_3}{dt}, \quad (22)$$

где $A_1 = \Delta\mu$ — разность химических потенциалов реакции восстановления легирующего элемента; N_1 — количество восстанавливаемых атомов; $A_2 = \Delta\Phi_{\max}$ — критическое значение потенциала системы при образовании частиц новой фазы в расплаве; N_2 — количество внедряемых атомов; $A_3 = \Delta\varphi$ — скачок межфазного натяжения при слиянии частиц критического размера в устойчивые капли внедренной фазы; N_3 — число атомов, содержащихся в образованной фазе легирующего элемента.

Процессы восстановления легирующего элемента ($A_1 \frac{dN_1}{dt}$) и слияния частиц критического размера в капли ($A_3 \frac{dN_3}{dt}$) — это типичные самопроизвольные процессы, протекающие с возрастанием энтропии. Процесс появления в объеме расплава основного металла легирующего компонента в виде частиц критического размера происходит только за счет флуктуаций плотности газообразной среды на поверхности расплава в момент восстановления внедряемого элемента. А флуктуации

плотности в такой системе происходят и определяются флуктуациями скорости восстановления легирующего элемента. Изменение энтропии, обусловленное флуктуациями скорости частиц легирующего элемента при его восстановлении из химических соединений, можно оценить, как это делается в [8], через степень полноты реакции восстановления:

$$\Delta_i s = \frac{1}{2} \frac{A\alpha}{T}, \quad (23)$$

где $A = A_2$; α — флуктуация степени полноты реакции восстановления. Величина $\Delta_i s$ всегда отрицательна.

Таким образом, рассматриваемое внедрение легирующего элемента в расплав основного металла с получением определенного размера внедряемых частиц является элементом самоорганизации неравновесной системы, характеризующимся понижением энтропии.

Заключение

Рассмотренные механизмы самоорганизации при трех различных по природе динамических взаимодействиях на процессы, протекающие в реальных условиях, позволяют сделать вывод, что в основе правильно организованных динамических воздействий должно быть заложено усиление связи между микро- и макропроцессами в конденсированных системах.

Это принципиальная основа оптимизации воздействия на процессы, протекающие в неравновесных системах. Дальнейшее изучение оптимизации процессов в таких системах должно быть направлено на сравнительную оценку различных форм воздействия, что может быть осуществлено только при учете степени реализации внутренней энергии в рассматриваемых необратимых процессах. Для такого рассмотрения требуется постановка специальных исследований с рассмотрением статистических особенностей протекающих процессов на основе канонического распределения Гиббса и динамических переменных Гамильтона. При этом основополагающую роль приобретает то, что функция Гамильтона H представляет полную энергию системы, выраженную через сумму кинетической T и потенциальной U энергии:

$$H(p, q, t) = T(p, q) + U(q, t).$$

Возникает потребность углубления в область статико-механической теории неравновесных процессов, что представляет значительные трудности из-за необходимости рассмотрения расширяющего фазового пространства [7]. Определенную помощь в этом направлении может оказать дальнейшее развитие диаграммного представления [21] с введением частичных или приведенных функций распределения.

Автор выражает благодарность А.Б. Синани за обстоятельное обсуждение представленных результатов.

Список литературы

- [1] Шахназаров Т.А., Тахтарова Ю.А. // Металлы. 2000. № 2. С. 36–39.
- [2] Шахназаров Т.А., Тахтарова Ю.А., Лугуев Т.С. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 10. С. 66–73.
- [3] Шахназаров Т.А., Камилов И.К., Лугуев Т.С. // Сб. тр. Междунар. конф. „Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах“. Махачкала, 2007. С. 432–435.
- [4] Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
- [5] Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974. 304 с.
- [6] Эйнштейн А. Теория опалесценции в однородных жидкостях и жидких смесях вблизи критического состояния. М.: Наука, 1966. С. 216–236.
- [7] Лихтенберг Л., Либман М. Регулярная и стохастическая динамика. Череповец: „Меркурий-пресс“, 2000. 528 с.
- [8] Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: ИЛ, 1960. 127 с.
- [9] Федоров В.В. Кинетика повреждаемости и разрушения твердых тел. Ташкент: ФАН Узб. ССР, 1985. 224 с.
- [10] Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
- [11] Панин В.Е., Лихачев В.А., Гриняев Ю.В. Структурные уровни деформации твердых тел. Новосибирск: Наука, 1985. 229 с.
- [12] Заславский Г.М., Сагдеев Р.З., Усиков Д.А., Черников А.А. Слабый хаос и квазирегулярные структуры. М.: Наука, 1991. 240 с.
- [13] Боголюбов Н.Н. Избранные труды по статистической физике. М.: Изд-во МГУ, 1979. 343 с.
- [14] Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
- [15] Петров В.А. // Сб. „Физика прочности и пластичности“. Л.: Наука, 1986. С. 11–17.
- [16] Ройтбурд А.Л. // ФТТ. 1983. Т. 26. Вып. 1. С. 33–40.
- [17] Косилов А.Т. // Изв. вузов. Физика. 1985. № 5. С. 54–67.
- [18] Ройтбурд А.Л. // УФН. 1974. Т. 113. Вып. 1. С. 69–104.
- [19] Шахназаров Т.А., Шихамиров С.С. // Металлы. 1995. № 2. С. 23–30.
- [20] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
- [21] Пригожин И. Неравновесная статистическая механика. Череповец: „Меркурий-пресс“, 2000. 314 с.