

ПРО ВИБІР ПАРАМЕТРІВ ЛОКАЛЬНОГО ТЕРМОДИНАМІЧНОГО СТАНУ В МЕХАНІЦІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

Сформульовано вихідні термодинамічні співвідношення для твердих деформівних систем змінної маси. Пропонується одне з можливих означень тензора хімічного потенціалу для твердої фази на основі розгляду умов її термодинамічної рівноваги з рідкою фазою.

1. Вступ. Сучасна механіка твердих розчинів, у якій враховуються процеси деформування, переносу тепла та маси, електромагнітні явища і фазові зміни тіла, базується на певних континуальних уявленнях і використовує методи механіки суцільного середовища [6, 12, 18] та термодинаміки нерівноважних процесів [4, 5, 11]. Тіло трактується як просторово розподілена неоднорідна нерівноважна багатоконпонентна термодинамічна система, вкладена в обмежену область однорідного афінного простору, точки якого параметризовані певним вибором системи відліку. Кожній компоненті системи зіставляється континуум \mathcal{K}_i ($i = \overline{1, I}$, I – кількість компонент), а системі в цілому – континуум центрів мас \mathcal{K} . Механічні процеси та процеси переносу тепла описуються з використанням конфігураційних і кінематичних характеристик континууму \mathcal{K} . Перерозподіл маси в системі (компонент, що складають тіло) пов'язується з рухом точок континуумів \mathcal{K}_i стосовно до континууму \mathcal{K} .

При макроскопічному описі тіла, як правило, приймається гіпотеза локальної термодинамічної рівноваги і стан фізично малого елемента такої системи визначається значеннями спряжених (екстенсивних і інтенсивних) термодинамічних параметрів, які відповідають умовам локальної рівноваги цього елемента. Для екстенсивних параметрів записують закони збереження і, приймаючи внутрішню енергію та ентропію за термодинамічні потенціали локального стану, формулюються рівняння балансу ентропії. На цій основі в розгляд вводиться кінетичний потенціал, і термодинамічні потоки визначаються через термодинамічні сили – градієнти інтенсивних параметрів локального стану системи. Це дозволяє уникнути безпосереднього використання конфігураційних і кінематичних характеристик окремих континуумів \mathcal{K}_i та розглядати спряжені параметри локального стану системи як функції матеріальних точок континууму \mathcal{K} або точок однорідного афінного простору, параметризованого певним вибором системи відліку.

В описаному підході фізично мала макрочастина (елемент) є відкритою. Умовою рівноваги (співіснування) таких деформівних макрочастин тіла зі змінними масами є рівність хімічних потенціалів компонент. Означення таких хімічних потенціалів пов'язано з екстенсивними властивостями параметрів стану, тобто залежності цих параметрів від кількості частинок або маси елемента, і наводиться у літературі для систем без опору на зсув – рідин або газів [2, 9].

У випадку твердого деформівного тіла локальний стан задається з використанням компонент тензорів напружень і деформації (зміни метричного тензора континууму центрів мас \mathcal{K}), екстенсивні (інтенсивні) властивості яких не уточнюються. В результаті з термодинамічних залежностей і законів для твердого деформівного тіла при відповідних граничних переходах не впливають відомі фізичні залежності для його рідкого чи газоподібного стану [7]. Це призводить, зокрема, до труднощів при введенні відповідних питомих величин або густин параметрів, а також при формулюванні контактних (граничних) умов тощо.

На цю проблему неодноразово звертав увагу академік НАН України Я. С. Підстригач на наукових семінарах і конференціях Інституту прикладних проблем механіки і математики НАН України. У працях [1, 14, 15] запропоновано певні підходи до її вирішення, зокрема, шляхом вибору відповідного подання для механічної роботи твердих деформівних тіл [15] і уточнення необхідних континуально-термодинамічних понять [1, 14].

Дещо інше коло проблем, яке теж пов'язане з означенням локального термодинамічного стану твердого деформівного тіла, виникає при описі непружної поведінки твердих розчинів. Так, зауважуючи, що в існуючих теоріях унаслідок процесів дифузії описується тільки релаксація кульової частини тензора напружень, тоді як девіатор залишається термодинамічно стійким, академік Я. С. Підстригач у праці [10] приходить до висновку, що фізичний стан тіла повинен характеризуватись тензором густини, а спряженим до нього виступати тензор хімічного потенціалу. В подальшому тензор хімічного потенціалу вводили при розв'язуванні різних фізичних задач [3, 13, 14, 16, 17]. Зокрема, в роботах [3, 13] узагальнюється метод Дж. В. Гіббса [2] і тензор хімічного потенціалу використовується для формулювання умов рівноваги твердих фаз.

У пропонованій роботі уточнюються екстенсивні (інтенсивні) властивості термодинамічних параметрів стану системи, які визначають механічну роботу макрочастини системи при врахуванні зміни її маси. На цій основі записуються рівняння Гіббса та Ейлера відповідних питомих величин. Формулюються умови термодинамічної рівноваги твердого деформівного та рідкого станів системи, пропонується певне фізичне трактування тензора хімічного потенціалу.

2. Термодинамічні співвідношення для твердих деформівних тіл. Будемо виходити з того, що елементарні матеріальні частинки реальних тіл утворюють певні просторові структури з певною густиною розміщення у різних напрямках. Якщо це є кристалічні тіла, то, нехтуючи дефектами, розглядають анізотропні структури з різними періодами розміщення (густиною) частинок у різних напрямках – ґратки Браве. У випадку аморфних ізотропних тіл такі структури характеризують деякою середньою віддаллю між частинками, однаковою у всіх напрямках.

При континуальному польовому описі тіл, шляхом введення у розгляд супутніх (лагранжевих) систем координат, індивідуалізації і використання рівнянь руху, матеріальні точки континууму \mathcal{K} наділяються масовими та іншими характеристиками елементарних матеріальних частинок. При цьому можна накласти певний зв'язок між супутньою системою координат матеріального континууму та ґраткою Браве. Так, зокрема, за лагранжеву можна вибрати косокутну декартову систему координат, осі якої співпадають з головними осями елементарної ґратки Браве. Тоді за базисні вектори репера можемо вибрати відповідні некомпланарні вектори цієї ґратки. Довжини цих базисних векторів є масштабними відрізками на відповідних осях і пов'язані з дискретними лінійними густинами частинок тіла. Так, для напрямку, що задається одним з координатних векторів \mathbf{i}_α , віддаль між двома нескінченно близькими матеріальними точками записується у вигляді $d\ell_\alpha = (g_{\alpha\alpha})^{1/2} dx^\alpha = |\mathbf{i}_\alpha| dx^\alpha$, $\alpha = \overline{1,3}$, тобто величина $|\mathbf{i}_\alpha|$ відіграє роль масштабного відрізка. Вказана аналогія зберігається і при деформації координатної сітки. Це означає, що при використанні конфігураційних характеристик континууму \mathcal{K} для опису матеріальної структури реального тіла доцільно ввести параметри, які мають вказані екстенсивні властивості, або наділити цими властивостями компоненти метричного тензора.

Прийmemo, що для закритих термодинамічних макрочастин системи $(\delta\mathcal{K}^*)$ виконується рівняння Гіббса у формі [14]

$$dU = TdS + \frac{1}{2} V \sigma^{\alpha\beta} dg_{\alpha\beta}, \quad V = JV_0, \quad \alpha, \beta = \overline{1, 3}, \quad (1)$$

де U – внутрішня енергія; T – абсолютна температура; S – ентропія; V – об'єм; $\sigma^{\alpha\beta}$ – контраваріантні компоненти тензора напружень Коші [6, 12]; $g_{\alpha\beta}$ – коваріантні компоненти метричного тензора; $J = (g/g_0)^{1/2}$ – якобіан переходу з початкової в актуальну конфігурацію; $g = \det \|g_{\alpha\beta}\|$, $g_0 = \det \|g_{\alpha\beta}^0\|$ – визначники метричного тензора в цих конфігураціях (індексом «0» позначено відповідні величини для початкової конфігурації тіла). За грецькими індексами, які повторюються, виконується підсумовування.

Якщо прийняти, що внутрішня енергія U є відомою функцією ентропії S і коваріантних компонент метричного тензора $\{g_{\alpha\beta}\}$, $\alpha, \beta = \overline{1, 3}$, тобто є термодинамічним потенціалом, $U = U(S, \{g_{\alpha\beta}\}; m)$, то з рівняння Гіббса (1) випливають рівняння стану

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\{g_{\alpha\beta}\}}, \quad \sigma^{\alpha\beta} = \frac{2}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial g_{\alpha\beta}} \right)_{S, \{g_{\chi\delta}, \chi, \delta \neq \alpha, \beta\}}, \quad \chi, \delta, \alpha, \beta = \overline{1, 3}. \quad (2)$$

Тут величина m – фіксована маса макрочастини системи ($\delta\mathcal{K}^*$), яку вважаємо параметром.

Зазначимо, що з рівності змішаних похідних внутрішньої енергії випливає наступне рівняння Максвелла:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial g_{\alpha\beta}} \right)_{S, \{g_{\chi\delta}, \chi, \delta \neq \alpha, \beta\}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial (V \sigma^{\alpha\beta})}{\partial S} \right)_{\{g_{\alpha\beta}\}}, \quad \chi, \delta, \alpha, \beta = \overline{1, 3}.$$

Для визначення залежності зміни внутрішньої енергії U від маси m макроелемента тіла ($\delta\mathcal{K}^*$) розглянемо дві однокомпонентні замкнуті однорідні термодинамічні системи ($\delta\mathcal{K}^*$) і ($\delta\mathcal{K}_\eta^*$), які мають маси відповідно m і ηm , де $\eta > 0$ – деяке довільне число.

Приймемо, що ці системи перебувають в однакових термодинамічних станах, якщо

$$T_\eta = T, \quad \sigma_\eta^{\alpha\beta} = \sigma^{\alpha\beta}, \quad g_{\alpha\beta}^\eta = \varphi(\eta) g_{\alpha\beta}, \quad (3)$$

де символом η позначено відповідні величини для підсистеми ($\delta\mathcal{K}_\eta^*$), $\varphi(\eta) > 0$ – знакостала функція така, що $\varphi(\eta)_{\eta=1} = 1$.

Покладемо також, що зміна внутрішньої енергії відкритої підсистеми при зміні її маси від значення m до ηm у цьому стані дорівнює різниці внутрішніх енергій U_η та U закритих підсистем ($\delta\mathcal{K}_\eta^*$) і ($\delta\mathcal{K}^*$).

Внутрішня енергія U , ентропія системи S і початковий об'єм V_0 мають екстенсивні властивості. З умов екстенсивності внутрішньої енергії $U_\eta = \eta U$, ентропії $S_\eta = \eta S$ і початкового об'єму $V_0^\eta = \eta V_0$ з використанням рівнянь стану (2) за узгодженості опису твердого та рідкого станів підсистеми (отримання відповідних термодинамічних співвідношень для рідкого стану при $\sigma^{\alpha\beta} = -Pg^{\alpha\beta}$) отримуємо рівняння Ейлера для твердої деформованої системи

$$TS + \frac{1}{3} \sigma V + \mu m = U,$$

де $\sigma = \sigma^{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}$ – перший інваріант тензора напружень Коші ($P = -\sigma/3$);
 $\mu = (\partial U / \partial m)_{S, \{g_{\alpha\beta}^n\}}$ – хімічний потенціал.

Якщо за спряжені параметри, що визначають механічну роботу для відкритих систем, вибрати величини [14]

$$\bar{\sigma}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (g/g_0)^{1/2} V_0^{1/3} \sigma^{\alpha\beta}, \quad \bar{g}_{\alpha\beta} = V_0^{2/3} g_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = \overline{1, 3},$$

то рівняння Гіббса запишеться у формі

$$dU = TdS + \bar{\sigma}^{\alpha\beta} d\bar{g}_{\alpha\beta} + \mu dm, \quad \alpha, \beta = \overline{1, 3}.$$

Зазначимо, що хімічний потенціал для однокомпонентного тіла розглядається у контексті принципу локальної термодинамічної рівноваги – фізично малі макрочастини є відкритими. Значення величин $\{\bar{g}_{\alpha\beta}\}$ залежать як від об'єму V_0 (маси підсистеми m), так і від коваріантних компонент метричного тензора $\{g_{\alpha\beta}\}$, пов'язаних з вибором і деформацією координатної сітки. Фіксоване значення параметрів $\{\bar{g}_{\alpha\beta}\}$ відповідає сталості об'єму V_0 і компонент метричного тензора $\{g_{\alpha\beta}\}$.

У випадку багатокомпонентних закритих підсистем з різними масами будемо вважати, що вони перебувають в однакових термодинамічних станах, якщо крім умов (3) виконується умова рівності масових концентрацій $C_i = m_i/m$ їхніх компонент, тобто $C_i^n = C_i$, де m_i – маса i -ї компоненти, $m = \sum_i m_i$ – сумарна маса. Тоді рівняння Гіббса та Ейлера набудуть вигляду

$$dU = TdS + \bar{\sigma}^{\alpha\beta} d\bar{g}_{\alpha\beta} + \sum_i \mu_i dm_i, \quad (4)$$

$$TS + \frac{1}{3} \sigma V + \sum_i \mu_i m_i = U, \quad (5)$$

тут μ_i – хімічний потенціал i -ї компоненти. При цьому, якщо внутрішня енергія є термодинамічним потенціалом, тобто $U = U(S, \{\bar{g}_{\alpha\beta}\}, \{m_i\})$, то відповідні рівняння стану будуть

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\{\bar{g}_{\alpha\beta}\}, \{m_i\}}, \quad \bar{\sigma}^{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial U}{\partial \bar{g}_{\alpha\beta}} \right)_{S, \{m_i\}}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial m_i} \right)_{S, \{\bar{g}_{\alpha\beta}\}, \{m_{l \neq i}\}}. \quad (6)$$

Використання рівняння Ейлера (5) дозволяє записати рівняння Гіббса (4) відносно питомих величин, які з розрахунку на одиницю маси введемо наступним чином:

$$u = U/m, \quad s = S/m, \quad \sigma_m^{\alpha\beta} = \rho_0^{-1/3} \sigma^{\alpha\beta}, \quad g_{\alpha\beta}^m = \rho_0^{-2/3} g_{\alpha\beta}, \quad (7)$$

де $\rho_0 = m/V_0$ – густина підсистеми у початковій конфігурації. Тоді рівняння Гіббса (4) і Ейлера (5) можна подати відносно питомих термодинамічних параметрів

$$du = Tds + \sigma_m^{\alpha\beta} dg_{\alpha\beta}^m + \sum_i \mu_i dC_i, \quad (8)$$

$$Ts + \frac{\sigma}{3\rho} + \sum_i \mu_i C_i = u, \quad (9)$$

де $\rho = (g/g_0)^{-1/2} \rho_0$ – густина підсистеми в актуальній конфігурації.

Зазначимо, що коли врахувати означення параметрів $\sigma_m^{\alpha\beta}$ і $g_{\alpha\beta}^m$ (7), то рівняння (8) можемо переписати так:

$$du = Tds + \frac{1}{2\rho} \sigma^{\alpha\beta} dg_{\alpha\beta} + \sum_i \mu_i^* dC_i. \quad (10)$$

Тут μ_i^* – хімічний потенціал i -ї компоненти системи, визначається виразом

$$\mu_i^* = \mu_i + \frac{1}{2} (g/g_0)^{1/2} v_i^0 \sigma \quad (11)$$

і відрізняється від виразу для хімічного потенціалу μ_i у рівняннях стану (6). Друга складова у формулі (11) пропорційна до питомого парціального об'єму i -ї компоненти (з розрахунку на одиницю маси) [9], тобто

$$v_i^0 = (\partial v_0 / \partial m_i)_{T, \{\sigma^{\alpha\beta}\}, \{m_{l \neq i}\}}, \quad \text{де} \quad v_0 = V_0 / m = \rho_0^{-1}.$$

Зауважимо, що в літературі з механіки твердих розчинів [6] рівняння Гіббса, як правило, записується безпосередньо у локальній формі (10), а рівняння Ейлера не наводиться. Вираз для хімічного потенціалу (11) уточнює також формулювання відповідних контактних (граничних) умов на границі розділу тверде тіло – рідина (газ).

Рівняння Гіббса та Ейлера з розрахунку на одиницю об'єму початкової конфігурації набувають вигляду

$$du_0 = Tds_0 + \frac{1}{2} (g/g_0)^{1/2} \sigma_0^{\alpha\beta} dg_{\alpha\beta}^0 + \sum_i \mu_i d\rho_i^0, \quad (12)$$

$$Ts_0 + \frac{1}{3} (g/g_0)^{1/2} \sigma + \sum_i \mu_i \rho_i^0 = u^0, \quad (13)$$

де $u_0 = U/V_0$, $s_0 = S/V_0$, $\rho_i^0 = m_i/V_0$, $\sigma_0^{\alpha\beta} = V_0^{-2/3} \sigma^{\alpha\beta}$, $g_{\alpha\beta}^0 = V_0^{-1/3} g_{\alpha\beta}$ – густини з розрахунку на одиницю об'єму початкової конфігурації.

Для актуальної конфігурації відповідно отримуємо

$$d\bar{u} = Td\bar{s} + \bar{\sigma}^{\alpha\beta} d\bar{g}_{\alpha\beta} + \sum_i \mu_i d\rho_i,$$

$$T\bar{s} + \frac{\bar{\sigma}}{3} + \sum_i \mu_i \rho_i = \bar{u},$$

де $\bar{u} = U/V$, $\bar{s} = S/V$, $\rho_i = m_i/V$, $\bar{\sigma}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (g/g_0)^{1/3} \sigma^{\alpha\beta}$, $\bar{g}_{\alpha\beta} = (g/g_0)^{1/3} g_{\alpha\beta}$ – густини з розрахунку на одиницю об'єму актуальної конфігурації, $\alpha, \beta = 1, 3$.

Зазначимо, що при використанні густин термодинамічних параметрів з розрахунку на одиницю об'єму актуальної конфігурації у виразах для механічної роботи та інших термодинамічних співвідношеннях отримуються результати, аналогічні наведеним у праці [15].

3. Тензор хімічного потенціалу. Розглянемо деякі інші аспекти фізичної інтерпретації термодинамічних співвідношень для твердого деформованого тіла. З цією метою розглянемо термодинамічну систему, яка включає тверду та рідку фази, що контактують між собою. Сформулюємо умови рівноваги твердої і рідкої фаз довільно вибраної макрочастини системи. При цьому будемо орієнтуватись на підхід, який був запропонований у праці [2].

Запишемо інтегральну форму першого закону термодинаміки, який відображає закон збереження енергії при квазістатичних змінах стану твердої фази підсистеми, у вигляді

$$\int_{(\mathcal{X}_0^s)} \delta u_0^s dV_0 = \int_{(\mathcal{X}_0^s)} T^s \delta s_0^s dV_0 + \int_{(\mathcal{X}_0^s)} (\hat{\sigma}^*)^\top : \delta(\nabla_0 \otimes \mathbf{r}) dV_0. \quad (14)$$

Тут u_0^s і s_0^s – густини внутрішньої енергії та ентропії з розрахунку на одиницю об'єму початкової конфігурації; (\mathcal{X}_0^s) – область, яку займає тверда підсистема у початковій конфігурації; δ – позначає інфінітезимальні зміни (варіації) відповідних екстенсивних параметрів;

$$\hat{\sigma}^* = (g/g_0)^{1/2} (\nabla \otimes \mathbf{r}_0)^\top \cdot \hat{\sigma} = (g/g_0)^{1/2} \sigma^{\alpha\beta} \mathbf{i}_\alpha^0 \otimes \mathbf{i}_\beta \quad (15)$$

– тензор напружень Піюлі; $\hat{\sigma} = \sigma^{\alpha\beta} \mathbf{i}_\alpha \otimes \mathbf{i}_\beta$ – тензор напружень Коші [6, 8, 12]; ∇ і ∇_0 – оператор Гамільтона в актуальній і початковій конфігураціях; \mathbf{i}_α , \mathbf{i}_α^0 – базисні вектори в цих конфігураціях; символами « \otimes » і « \top » позначено операції тензорного добутку і транспонування; крапкою між величинами позначено скалярний добуток; індексами « s » позначено величини для твердої підсистеми, а « 0 » – у початковій конфігурації. При цьому також враховано, що при квазістатичних переходах (змінах стану) фізично малих макрочастин або їхніх підсистем кінетична енергія \mathcal{E}_k залишається незмінною величиною ($\delta \mathcal{E}_k = 0$).

Інтегральна форма першого закону термодинаміки для рідкої фази підсистеми при квазістатичних процесах подається так:

$$\int_{(\mathcal{X}_0^\ell)} \delta u_0^\ell dV_0 = \int_{(\mathcal{X}_0^\ell)} T^\ell \delta s_0^\ell dV_0 - \int_{(\mathcal{X}_0^\ell)} P \delta v_0^\ell dV_0 + \int_{(\mathcal{X}_0^\ell)} \sum_i \mu_i^\ell \delta m_i dV_0, \quad (16)$$

де індексом « ℓ » позначено величини, які відносяться до рідкої фази підсистеми. Якщо (\mathcal{X}_0^ℓ) є малою областю рідкої фази ($\delta \mathcal{X}_0^\ell$), яка повністю переходить у тверду фазу, то це співвідношення запишемо в формі

$$\int_{(\delta \mathcal{X}_0^\ell)} \delta u_0^\ell = \int_{(\delta \mathcal{X}_0^\ell)} T^\ell \delta s_0^\ell - \int_{(\delta \mathcal{X}_0^\ell)} P \delta v_0^\ell + \int_{(\delta \mathcal{X}_0^\ell)} \sum_i \mu_i^\ell \delta m_i. \quad (17)$$

Умови рівноваги між твердою і рідкою фазами підсистеми сформулюємо з використанням внутрішньої енергії. У зв'язку з цим тверду фазу, яка відповідає області (\mathcal{X}_0^s) , і ту частину рідкої фази підсистеми, що повністю переходить у тверду фазу і відповідає області $(\delta \mathcal{X}_0^\ell)$, будемо розглядати як адіабатично ізольовані (по поверхні $(\partial \mathcal{X}_0^s) \cup (\partial \delta \mathcal{X}_0^\ell)$, що їх оточує). Тоді загальна умова рівноваги для підсистеми в області $(\mathcal{X}_0^s) \cup (\delta \mathcal{X}_0^\ell)$ буде

$$\Delta U_0^s + \Delta U_0'^s + \Delta U_0''s + \Delta U_0^\ell \geq 0. \quad (18)$$

Тут

$$\Delta U_0^s = \int_{(\mathcal{X}_0^s)} \delta u_0^s dV_0 \quad \text{і} \quad \Delta U_0^\ell = \int_{(\delta \mathcal{X}_0^\ell)} \delta u_0^\ell \quad (19)$$

– внутрішні енергії твердої та рідкої фаз;

$$\Delta U_0'^s = \oint_{(\partial \mathcal{X}_0^s)} u_0^s \delta \mathbf{R} \cdot \mathbf{n}_0 d\Sigma_0 \quad (20)$$

– зміна внутрішньої енергії твердої фази при приєднанні частинок рідкої фази; $(\partial \mathcal{X}_0^s)$ – поверхня області (\mathcal{X}_0^s) ; \mathbf{n}_0 – нормаль до поверхні $(\partial \mathcal{X}_0^s)$; $\delta \mathbf{R}$ – вектор переміщення граничних точок поверхні в процесі приєднання маси;

$$\Delta U_0^{ns} = \int_{(\mathcal{X}_0^s)} \rho_0 \mathbf{f} \cdot \delta \mathbf{r} dV_0 \quad (21)$$

– вклад масових сил \mathbf{f} у зміну внутрішньої енергії твердої фази.

Використовуючи співвідношення (19)–(21) та (14) і (16), загальну умову рівноваги (18) можемо переписати так:

$$\begin{aligned} & \int_{(\mathcal{X}_0^s)} T^s \delta s_0^s dV_0 + \int_{(\mathcal{X}_0^s)} (\hat{\sigma}^s)^\top : \delta(\nabla \otimes \mathbf{r}) dV_0 + \int_{(\partial \mathcal{X}_0^s)} u_0^s \delta \mathbf{R} \cdot \mathbf{n}_0 d\Sigma_0 + \int_{(\mathcal{X}_0^s)} \rho_0 \mathbf{f} \cdot \delta \mathbf{r} dV_0 + \\ & + \int_{(\delta \mathcal{X}_0^\ell)} T^\ell \delta s_0^\ell - \int_{(\delta \mathcal{X}_0^\ell)} P \delta V_0^\ell + \int_{(\delta \mathcal{X}_0^\ell)} \sum_i \mu_i^\ell \delta m_i \geq 0. \end{aligned} \quad (22)$$

При сформульованих умовах маємо наступні додаткові обмеження:

– в умовах адіабатичної ізоляції та квазістатичного характеру процесів сталою є повна ентропія для підсистеми в області $(\mathcal{X}_0^s) \cup (\delta \mathcal{X}_0^\ell)$, тобто

$$\int_{(\mathcal{X}_0^s)} \delta s_0^s dV_0 + \oint_{(\partial \mathcal{X}_0^s)} s_0^s \delta \mathbf{R} \cdot \mathbf{n}_0 d\Sigma_0 + \int_{(\delta \mathcal{X}_0^\ell)} \delta s_0^\ell = 0; \quad (23)$$

– зміни об'ємів твердої та рідкої фаз підсистеми пов'язані співвідношенням

$$\delta v^\ell = - \delta \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} d\Sigma - (V/V_0) \delta \mathbf{R} \cdot \mathbf{n}_0 d\Sigma_0, \quad (24)$$

або з урахуванням зв'язку між геометричними величинами елементарних площин у початковій та актуальній конфігураціях [8]

$$\delta v^\ell = - (g/g_0)^{1/2} \delta \mathbf{r} \cdot (\nabla \otimes \mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{n}_0 d\Sigma_0 - (g/g_0)^{1/2} \delta \mathbf{R} \cdot \mathbf{n}_0 d\Sigma_0; \quad (25)$$

– закон збереження маси при перетвореннях у підсистемах є таким:

$$\delta m_i = \rho_i^0 \delta \mathbf{R} \cdot \mathbf{n}_0 d\Sigma_0, \quad (26)$$

де ρ_i^0 – густина i -ї компоненти у початковій конфігурації.

З незалежності варіації ентропії від варіацій інших екстенсивних параметрів та умов термодинамічної рівноваги (22) і сталості ентропії (23) як наслідок отримуємо умову рівності температур

$$T^s = T^\ell \equiv T = \text{const}. \quad (27)$$

Використовуючи співвідношення (23)–(27), загальну умову рівноваги (18) запишемо так:

$$\begin{aligned} & \int_{(\mathcal{X}_0^s)} (\hat{\sigma}^*)^\top : (\nabla_0 \otimes \mathbf{r}) dV_0 + \int_{(\mathcal{X}_0^s)} \rho_0 \mathbf{f} \cdot \delta \mathbf{r} dV_0 - \int_{(\partial \mathcal{X}_0^s)} T s_0^s \delta \mathbf{R} \cdot \mathbf{n}_0 d\Sigma_0 + \\ & + \int_{(\partial \mathcal{X}_0^s)} u_0^s \delta \mathbf{R} \cdot \mathbf{n}_0 d\Sigma_0 + \int_{(\delta \mathcal{X}_0^\ell)} P (g/g_0)^{1/2} \delta \mathbf{r} \cdot (\nabla \otimes \mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{n}_0 d\Sigma_0 + \\ & + \int_{(\delta \mathcal{X}_0^\ell)} P (g/g_0)^{1/2} \delta \mathbf{R} \cdot \mathbf{n}_0 d\Sigma_0 + \int_{(\delta \mathcal{X}_0^\ell)} \sum_i \mu_i \rho_i^0 \delta \mathbf{R} \cdot \mathbf{n}_0 d\Sigma_0 \geq 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Першу складову записаної умови подамо так:

$$\int_{(\mathcal{X}_0^s)} (\hat{\sigma}^*)^\top : \delta(\nabla_0 \otimes \mathbf{r}) dV_0 = \int_{(\partial \mathcal{X}_0^s)} \mathbf{n}_0 \cdot \hat{\sigma}^* \cdot \delta \mathbf{r} d\Sigma_0 - \int_{(\mathcal{X}_0^s)} (\nabla_0 \cdot \hat{\sigma}^*) \cdot \delta \mathbf{r} dV_0.$$

Тоді з незалежності варіацій $\delta \mathbf{r}(\mathbf{r}_0)$ і $\delta \mathbf{R}$ отримаємо:

– рівняння механічної рівноваги

$$\nabla_0 \cdot \hat{\sigma}^* - \rho_0 \mathbf{f} = 0; \quad (29)$$

– термодинамічну залежність

$$u_0^s - T s_0^s + (g/g_0)^{1/2} P - \sum_i \rho_i^0 \mu_i^\ell = 0, \quad (30)$$

– співвідношення

$$(\hat{\sigma}^*)^\top + (g/g_0)^{1/2} P(\nabla \otimes \mathbf{r}_0) = 0. \quad (31)$$

Якщо врахувати вираз (15) для тензора напружень Піоли $\hat{\sigma}^*$, то з формули (31) одержимо

$$\sigma^{\alpha\beta} + P g^{\alpha\beta} = 0 \quad \text{або} \quad \hat{\sigma} = -P \hat{g}. \quad (32)$$

Умова механічної рівноваги (32) вказує на відсутність на поверхні розділу підсистем дотичних складових напружень, тобто $\boldsymbol{\sigma}^{(n)} \times \mathbf{n} = 0$, де \mathbf{n} – зовнішня нормаль до границі твердої фази.

Рівності (30) і (31) еквівалентні рівнянню Ейлера (13) для відкритої твердої деформівної системи.

Розглянемо узагальнення отриманого результату з метою врахування анізотропії деформованого стану твердого тіла. Обмежившись випадком однокомпонентної системи, співвідношення (30) запишемо так:

$$u_0^s - T s_0^s + (g/g_0)^{1/2} P = \rho_0 \mu^\ell. \quad (33)$$

Умови термодинамічної рівноваги (33) для твердої деформованої фази запишемо для трьох взаємно перпендикулярних поверхонь, які перпендикулярні до трьох головних осей системи координат, у якій матриця симетричного тензора напружень Коші $\|\sigma^{\alpha\beta}\|$ є діагональною. Тоді, якщо тиск P є нормальною складовою сили, що діє у системі перпендикулярно до її поверхні, отримаємо

$$u_0^s - T s_0^s + (g/g_0)^{1/2} \sigma^\alpha = \rho_0 \mu^{(\ell)\alpha}, \quad \alpha = \overline{1,3},$$

де σ^α – головні значення тензора напружень, $\mu^{(\ell)\alpha}$ – хімічні потенціали частинок у рідкій фазі. На підставі цього для деформованої твердої фази означимо величини μ^α як головні значення тензора хімічного потенціалу

$$\rho_0 \mu^\alpha = u_0^s - T s_0^s + (g/g_0)^{1/2} \sigma^\alpha, \quad \alpha = \overline{1,3},$$

які можна подати так:

$$\rho_0 \hat{\mu}^s = (u_0^s - T s_0^s) \hat{I} + (g/g_0)^{1/2} \hat{\sigma}, \quad (34)$$

де \hat{I} – одиничний тензор; $\hat{\sigma}$ і $\hat{\mu}^s$ – тензори напружень і хімічного потенціалу в головних осях (їхні матриці є діагональними з головними значеннями σ^α і μ^α відповідно).

Якщо тепер перейти до системи координат з базисом початкової або актуальної конфігурації, то отримаємо відповідно

$$\begin{aligned} \rho_0 \hat{\mu}_0^s &= (u_0^s - T s_0^s) \hat{g}_0 + (g/g_0)^{1/2} \hat{\sigma}_0, \\ \rho_0 \hat{\mu}^s &= (u_0^s - T s_0^s) \hat{g} + (g/g_0)^{1/2} \hat{\sigma}. \end{aligned} \quad (35)$$

Тут $\hat{\sigma}_0 = \sigma^{\alpha\beta} \mathbf{i}_\alpha^0 \otimes \mathbf{i}_\beta^0$ – енергетичний тензор напружень [8]; \hat{g}_0 і \hat{g} – метричні тензори початкової і актуальної конфігурацій, а $\hat{\mu}_0^s$ і $\hat{\mu}^s$ – тензори хімічного потенціалу в базисі початкової та актуальної конфігурацій відповідно.

За допомогою введених тензорів хімічного потенціалу (35) термодинамічну рівність (33) запишемо так:

$$\hat{\mu}_0^s = \mu^\ell \hat{g}_0 \quad \text{або} \quad \hat{\mu}^s = \mu^\ell \hat{g}.$$

Зауважимо, що отримані співвідношення (34), (35) можна трактувати як одне з можливих термодинамічних означень тензора хімічного потенціалу, який введено раніше в працях [10, 16].

1. Бурак Я. Й., Третьяк В. І., Чапля Є. Я. До континуально-термодинамічного опису деформівних твердих тіл // Доп. НАН України. – 1995. – № 9. – С. 24–27.
2. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
3. Гринфельд М. А. Методы механики сплошных сред в теории фазовых превращений. – М.: Наука, 1990. – 312 с.
4. Де Гроот С. П., Мазур П. Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1964. – 456 с.
5. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика: Теория поля и вариационные принципы. – М.: Мир, 1974. – 304 с.
6. Ильюшин А. А. Механика сплошной среды. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. – 287 с.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. – М.: Наука, 1965. – 202 с.
8. Лурье А. И. Нелинейная теория упругости. – М.: Наука, 1980. – 512 с.
9. Мюнстер А. Химическая термодинамика. – М.: Мир, 1971. – 295 с.
10. Подстригач Я. С. Диффузионная теория неупругости материалов // Журн. прикл. механики и техн. физики. – 1965. – № 2. – С. 67–72.
11. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 127 с.
12. Седов Л. И. Механика сплошной среды: В 2 т. – М.: Наука, 1976. – Т. 1. – 536 с.; Т. 2. – 573 с.
13. Трускиновский Л. М. О тензоре химического потенциала // Геохимия. – 1983. – № 12. – С. 1730–1744.
14. Чапля Є. Я. Континуально-термодинамічний опис відкритих деформівних систем. Вихідні положення. – Львів, 1995. – 56 с. – (Препр. / НАН України. Центр мат. моделювання Ін-ту прикл. проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача; № 12-95).
15. Чекурин В. Ф. Об одном подходе к описанию локального термодинамического состояния твердых тел // Мат. методы и физ.-мех. поля. – 1992. – Вып. 35. – С. 57–62.
16. Bowen B. M. Toward a thermodynamics and mechanics of mixture // Arch. Ration. Mech. and Anal. – 1967. – 24, No. 4. – P. 370–403.
17. MacLellan A. G. Nonhydrostatical thermodynamics chemical system // Proc. Roy. Soc. London. A. – 1970. – 314, No. 1518. – P. 443–455.
18. Truesdell C., Toupin R. A. The classical field theory. – Berlin: Springer, 1960. – P. 226–793. – (Handbuch der Physik / Ed. S. Flügge. – Vol. III/1).

О ВЫБОРЕ ПАРАМЕТРОВ ЛОКАЛЬНОГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ В МЕХАНИКЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Формулируются исходные термодинамические соотношения для твердых деформируемых систем переменной массы. Предлагается одно из возможных определений тензора химического потенциала для твердой фазы на основе рассмотрения условий ее термодинамического равновесия с жидкой фазой.

ON LOCAL THERMODYNAMICAL STATE PARAMETERS CHOICE IN MECHANICS OF SOLID SOLUTIONS

The basic thermodynamical relationships are formulated for solid deformable systems with varying mass. One of possible definition of a chemical potential tensor for solid phase is proposed on the basis of considering the conditions of thermodynamical equilibrium between solid and liquid phases.

Центр мат. моделювання
Ін-ту прикл. проблем механіки і математики
ім. Я. С. Підстригача НАН України, Львів

Одержано
03.02.03