

УДК 531+669.539+536

А.Г. Князева, С.Г. Псахье

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (Томск)

НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ В АКТИВИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Abstract

The multicomponent deformable thermodynamic system was considered. In this system, different irreversible processes including heat transfer and mass transfer may occur. Within the framework of irreversible processes thermodynamics, the constitutive relations and relations for effective macroscopic properties of multicomponent materials in activated nonequilibrium state was obtained. The presented relations was obtained without expansion of thermodynamic potentials in series, therefore they are applicable without any restrictions for stresses and strains.

Современные технологии получения, обработки материалов и их поверхностей нацелены на создание неравновесных или активированных состояний, в которых материалы обладают особыми свойствами, например, повышенной прочностью, твердостью, уникальной проводимостью, повышенной химической активностью и т.п. К таким состояниям можно отнести и наноструктурное состояние поликристаллических и композиционных материалов, обладающих большим числом внутренних поверхностей раздела с высокой поверхностной энергией, типичной для неравновесных состояний. Для объяснения наблюдаемых при экспериментальных исследованиях изменений макроскопических свойств активированных материалов можно воспользоваться аппаратом современной термодинамики необратимых процессов, дополненной введением специальных параметров, отвечающих за отклонение термодинамической системы от равновесного состояния.

В целом, в рамках современной термодинамики и механики сплошной среды способ введения дополнительных параметров в модель среды может быть различным. В известных моделях дополнительные параметры отражают включение дополнительных степеней свободы в формирование состояния системы; вносят свою долю в теплоемкость, величины упругих модулей, коэффициента теплово-

го расширения и других физико-механических свойств, определяемых вторыми производными термодинамических потенциалов. Необходимость введения дополнительных параметров может быть связана с различными физическими явлениями. Так, параметр поврежденности в механике используется для описания процессов разрушения и изменения структуры материалов в условиях внешних воздействий. Неупругое поведение материалов связывают с существованием внутренних параметров [1–3], равновесное значение которых определяется уровнем напряжений и деформаций в образце. Как дополнительный параметр может рассматриваться плотность распределения дислокаций в дислокационных теориях пластичности. При детальном анализе оказывается, что наличие и эволюция дополнительных параметров принципиальны для таких необратимых процессов, как диффузия (или, в общем случае, – массоперенос) [4], особенно если они протекают в неравновесных условиях, типичных для современных способов поверхностной обработки потоками заряженных частиц. В [5–10] для описания необратимых процессов в материалах, содержащих большое число внутренних поверхностей раздела, вводится специальный параметр – удельная площадь внутренних поверхностей. Соответствует ему, как сопряженная термодинамическая сила, удельная поверхностная энергия.

В [11–13] предложен и обоснован физически параметр, характеризующий отклонение системы от состояния термодинамического равновесия. Показана связь нового параметра с основными термодинамическими переменными. В качестве дополнительного параметра, характеризующего степень отклонения системы от состояния равновесия, рассматривается параметр активации (параметр неравновесного состояния), определяемый по отклонению атомного объема от равновесного значения. В свою очередь, в [14, 15] показано, что атомный объем может рассматриваться в качестве термодинамической переменной при построении фазовых диаграмм. Генерация избыточного объема в результате внешних воздействий может приводить к формированию неравновесных фазовых и структурных состояний, что может быть интерпретировано как некоторое активированное состояние среды [16].

1. Параметр активации

Активированное состояние среды может быть непосредственно связано с понятием активационного объема, известного в химической физике. В теории активированного комплекса [17,18], напри-

мер, активной, по определению, является любая система, полная энергия которой выше, чем нулевая энергия активированного комплекса, а гиббсова свободная энергия активации зависит от средней разности между объемом активированного комплекса и объемом молекул, входящих в этот комплекс. Упрощенно активационный объем можно определить как эффективный объем, который молекула (или атом) должна занять (в результате усиления колебаний в окрестности равновесного состояния) перед тем как покинуть место, занимаемое в равновесии.

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

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

где V – текущий атомный объем, η – есть параметр (или степень) активации. В равновесном состоянии имеем $V = V_{eq}$ и $\eta = 0$. Вблизи состояния равновесия $\eta \ll 1$, а в полностью неравновесном состоянии $V = V'$ и $\eta = 1$.

При таком способе введения этот параметр соответствует понятию избыточного объема [14,15], и, следовательно, его можно рассматривать как дополнительный параметр при термодинамическом описании влияния внешних воздействий на состояние материалов и на протекающие в них процессы. С помощью этого параметра объясняется ускорение диффузионных процессов в активированном слое в процессах поверхностной электронно- и ионно-лучевой обработки материалов [19].

Следует отметить, что в реальных материалах избыточный объем может быть связан с генерацией локальных структурных искажений (протодефектов), которые впервые были идентифицированы в работах [20, 21]. В этих работах был изучен отклик материала с исходно идеальной кристаллической решеткой на высокоскоростное нагружение в широком температурном интервале. Расчеты проводились в рамках метода молекулярной динамики с применением многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия, полученных на основе метода погруженного атома. Показана возможность термофлуктуационного механизма генерации областей с локальным изменением структуры. Анализ результатов показал, что существует

некоторое пороговое значение деформации, при котором происходит практически скачкообразный рост областей с локальными структурными изменениями. Исследование условий формирования локальных структурных искажений показал, что этому процессу всегда сопутствует локальное изменение атомного объема на величину порядка скачка объема плавления. Это, по-видимому, связано с потерей структурной устойчивости, которая имеет место и при плавлении. Поэтому следует ожидать, что значение $V' - V_{eq}$ в выражении (1) также должно быть близко к изменению объема при плавлении.

В принципе, удельный объем материала $\gamma = \rho^{-1}$ непосредственно связан с объемом атомов и молекул. Так, если $m\rho^{-1}$ – мольный объем (m – молярная масса), то объем, приходящийся на один атом или одну молекулу, есть $V = \frac{m}{\rho N_A}$, где N_A – число Авогадро.

В многокомпонентной смеси такое соотношение выполняется для каждого из элементов смеси $V_k = \frac{m_k}{\rho_k N_A}$, где $\frac{m_k}{\rho_k}$ – парциальный мольный объем компонента с номером k , ρ_k – его парциальная плотность. Просуммировав по всем k , найдем

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

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

Для каждого из компонентов можем ввести свой параметр активации по формуле

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

где смысл величин и обозначения аналогичны уравнению (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 молекулы определим следующим образом:

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

где n – число компонентов.

Тогда, принимая равенства

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

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

2. Общие соотношения

Рассмотрим многокомпонентную деформируемую термодинамическую систему, в которой могут протекать различные необратимые процессы, в том числе процессы переноса тепла и массопереноса. Будем придерживаться термодинамики необратимых процессов [22,23], в соответствии с которой выполняется принцип локального равновесия. Это означает, что термодинамическую систему можно представить состоящей из элементарных объемов, которые все же настолько велики, что содержат очень большое число частиц, и для каждого такого элементарного объема можно ввести термодинамические потенциалы и термодинамические параметры. Каждую такую выделенную область можно рассматривать как равновесную (или, точнее, как квазиравновесную) термодинамическую систему, для которой справедливы элементарные законы сохранения массы, импульса, энергии, заряда, баланса энтропии и феноменологические уравнения для рассматриваемых процессов.

Обычно принимают, что физически элементарный (бесконечно малый) объем r_0^3 , с одной стороны, содержит большое число частиц (элементарных структурных единиц) таких, что

$$V \ll r_0^3,$$

где V – объем, приходящийся на одну частицу, а с другой стороны, неоднородности макроскопических параметров $Z_i(\mathbf{r})$ на длине r_0 малы по сравнению со значениями этих параметров,

$$|\partial Z_i / \partial r| r_0 \ll Z_i.$$

Объединяя эти два неравенства, найдем

$$V^{1/3} \ll r_0 \ll \left| \frac{1}{Z_i} \frac{\partial Z_i}{\partial r} \right|^{-1}.$$

Возможность введения локально-равновесного распределения какой-либо величины обуславливается наличием существенно различных масштабов времени для различных процессов. Другими словами, время релаксации t_r , в течение которого устанавливается термодинамическое равновесие в макроскопически малых, но содержащих большое число частиц областях, намного меньше времени t_R , за которое достигает равновесное состояние вся система. Время Δt изменения термодинамических параметров в физически малых равновесных частях системы удовлетворяет неравенствам

$$t_r \ll \Delta t \ll t_R.$$

Первое неравенство обеспечивает исключение микроинформации (и допускает осреднение по мелкомасштабным флуктуациям); второе – сохраняет возможность описывать макроэволюцию дифференциальными уравнениями.

В условиях, когда допустимо представление о локальном равновесии, т.е. справедливы оба неравенства, можно построить последовательную феноменологическую термодинамику необратимых процессов. Свойства неравновесной системы при этом определяются локальными термодинамическими потенциалами, которые зависят от координат и времени только через характеристические термодинамические параметры и для которых справедливы все уравнения термодинамики. Все локальные термодинамические потенциалы и энтропия являются теми же функциями локальных макроскопических параметров, что и для системы, равновесной в целом.

В состоянии равновесия внутренняя энергия локальная внутренняя энергия u (плотность внутренней энергии, Дж/кг) есть функция энтропии s , компонент тензора деформации ε_{ij} и концентраций компонент C_k . Так что для системы в целом имеем

$$U = \int_V u \rho dV.$$

Все величины $(u, s, C_k, \varepsilon_{ij}, \rho)$ есть функции координат и времени.

При отклонении системы от состояния равновесия будем характеризовать ее дополнительным параметром η – параметром активации (1), что позволяет использовать аппарат локально-равновесной термодинамики. Тогда локальное уравнение Гиббса для внутренней энергии (Дж/кг), в котором в качестве локальных аналогов давления и объема фигурируют тензоры напряжений и деформаций, примет вид

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

где g_k – химические потенциалы компонентов; σ_{ij}^e – компоненты тензора упругих напряжений¹; A – сопряженная дополнительному параметру обобщенная термодинамическая сила, которая должна быть связана с энергией, необходимой для активации системы. Величину термодинамической силы, которую будем называть потенциалом активации, можно связать с удельной энергией активации зарождения протодефекта, предложенного в работе [16, 21]. Из (2) имеем

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

Производство энтропии, связанное с эволюцией дополнительного параметра, есть

$$\left(\frac{ds}{dt} \right)_{in} = \frac{A}{T} \frac{d\eta}{dt} \geq 0. \quad (4)$$

Из (2), (3) имеем

$$A = T \left(\frac{\partial s}{\partial \eta} \right)_{u, \varepsilon, C_k} \quad \text{и} \quad A = - \left(\frac{\partial u}{\partial \eta} \right)_{s, \varepsilon, C_k}. \quad (5)$$

Используя другие формы уравнения Гиббса, можем записать

$$A = - \left(\frac{\partial h}{\partial \eta} \right)_{s, \sigma_{ij}^e, C_k} = - \left(\frac{\partial f}{\partial \eta} \right)_{T, \varepsilon, C_k} = - \left(\frac{\partial g}{\partial \eta} \right)_{T, \sigma_{ij}^e, C_k}, \quad (6)$$

¹ В термодинамике и механике сплошной среды неупругие напряжения «вводятся» специальным способом; на величину и тип деформаций в общих соотношениях ограничений нет.

где $h = u - \sigma_{ij}^e \rho^{-1} \varepsilon_{ij}$ – локальная энтальпия; $f = u - Ts$ – локальная энергия Гельмгольца; $g = h - Ts$ – локальная энергия Гиббса. Все термодинамические потенциалы в (2) – (6) и далее рассчитываются на единицу массы, т.е. имеют размерность Дж/кг.

В многокомпонентной системе выполняются соотношения

$$s = \sum_{(k)} s_k C_k ; h = \sum_{(k)} h_k C_k ; g = \sum_{(k)} g_k C_k \text{ и т.д.,}$$

где s_k, h_k, g_k – парциальные энтропии; парциальные энтальпии; парциальные энергии Гиббса (химические потенциалы) компонентов.

3. Время жизни неравновесного состояния

Если $\eta < 1$, то при снятии внешней нагрузки принципиально возможно возвращение системы в равновесное состояние. Каким образом это будет происходить и как долго, 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 на основе термодинамической теории релаксации [22], математический аппарат которой достаточно хорошо разработан. Аналогии этой теории есть в различных областях физики и механики [1, 2, 24, 25].

В соответствии с (4) кинетическое уравнение, описывающее эволюцию дополнительного параметра к состоянию равновесия¹, может быть представлено в виде

$$\frac{d\eta}{dt} = L \frac{A}{T},$$

где L – кинетический коэффициент (кг·К/(Дж·с)). Величина термодинамической силы A , зависит, естественно, от η и термодинамических переменных состояния, например

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

От тех же термодинамических переменных состояния $(s, \varepsilon_{ij}, C_k, \eta)$ зависят и T, σ_{ij}^e, g_k .

¹ Это же уравнение описывает эволюцию этого параметра в условиях внешних воздействий

Постоянство тех или иных переменных состояния определяется специфическими условиями (например, условиями внешнего воздействия). В экспериментальных исследованиях чаще всего говорят об изотермических ($T = \text{const}$); адиабатических ($s = \text{const}$) условиях; условиях постоянства объема или постоянства давления. В сложной термодинамической системе постоянство энтропии сложно обеспечить из-за протекания плохо контролируемых необратимых процессов, и под адиабатическими условиями чаще понимают отсутствие теплообмена с окружающей средой. Постоянство тех или иных макроскопических величин (объема или давления) вовсе не означает отсутствия флуктуаций их локальных аналогов (компонент тензоров деформаций и напряжений) вследствие необратимых процессов. Все локальные величины есть функции координат и времени.

В равновесии $A = 0$, так как в равновесных условиях энтропия максимальна,

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

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

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{L}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial \eta} \right)_{\text{eq}} (\eta - \eta_{\text{eq}}). \quad (7)$$

В соответствии с (5), (6) можем определить различные значения производной $(\partial A / \partial \eta)_{\text{eq}}$, соответствующие разным условиям наблюдения. Например, для (5) в адиабатических условиях при постоянстве деформаций и концентраций компонентов имеем

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \eta} \right)_{\text{eq}} = - \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} \right)_{s, \varepsilon_{ij}, C_k} < 0 \quad (8)$$

в соответствии с условием устойчивости равновесия. Тогда из (1.8) найдем

$$\eta(t) - \eta_{\text{eq}}(s, \varepsilon_{ij}, C_k) = C_1 \exp(-t/\tau_{s, \varepsilon}), \quad (9)$$

где C_1 – постоянная интегрирования (зависящая от начального отклонения от равновесия), $\tau_{s, \varepsilon}$ – время релаксации η к равновесному значению η_{eq} ,

$$\tau_{s,\varepsilon} = \frac{T}{L} \frac{1}{\left| \left(\frac{\partial A}{\partial \eta} \right)_{\text{eq}} \right|} > 0. \quad (10)$$

В соответствии с (5), (6) можем определить различные времена релаксации, соответствующие различным условиям наблюдения. Следовательно, можно сказать, что время жизни данного неравновесного состояния зависит от того, каким образом оно было достигнуто и в каких условиях система находится в дальнейшем.

Заметим, что уравнение (9) можно представить и в иной форме:

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

где $E_a = m \left(\frac{\partial A}{\partial \eta} \right)_{\text{eq}}$ – энергия (Дж/моль), 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, как и время релаксации, зависят от условий активации.

4. Определяющие соотношения

В качестве соотношений, определяющих поведение деформируемых сред, в механике выступают уравнения состояния, уравнения, связывающие компоненты тензора напряжений с компонентами тензора деформаций, скоростей деформаций и другими величинами; выражения для необратимых потоков тепла, массы и т.п. В термодинамике необратимых процессов одна часть определяющих соотношений следует непосредственно из уравнения Гиббса, записанного в той или иной форме, другая часть – формулируется с помощью теории Онзагера.

Выбирая в качестве основных термодинамических переменных состояния компоненты тензора σ^e , температуру T и концентрации компонентов C_k , мы подразумеваем, что мы можем контролировать эти величины в условиях эксперимента (по крайней мере, их макроскопические аналоги). В этом случае основным термодинамическим потенциалом будет энергия Гиббса $g = g(T, \sigma_{ij}^e, C_k; \eta)$, $g = u - \sigma_{ij}^e \rho^{-1} \varepsilon_{ij} - Ts$. Для энергии g уравнение Гиббса (2) принимает вид

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

Так как $\eta = \eta(\sigma_{ij}^e, T, C_k)$, то, используя систему термодинамических уравнений состояния [5–10], следующих из уравнения Гиббса для g ,

$$\begin{aligned} ds &= \frac{C_\sigma}{T} dT + \rho^{-1} \alpha_{ij}^T d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n s_k dC_k + \left(\frac{\partial s}{\partial \eta} \right)_{T, \sigma, C_k} d\eta; \\ d\varepsilon_{ij} &= \alpha_{ij}^T dT + s_{ij\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta}^e + \sum_{k=1}^n \alpha_{ij}^{(k)} dC_k + \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \eta} \right)_{T, \sigma, C_k} d\eta; \\ dg_k &= -s_k dT - \alpha_{ij}^{(k)} \rho^{-1} d\sigma_{ij}^e + \sum_{j=1}^n \beta_j^{(k)} dC_j + \left(\frac{\partial g_k}{\partial \eta} \right)_{\sigma, T, C_k} d\eta; \\ dA &= \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\sigma, C_k, \eta} dT + \rho^{-1} \left(\frac{\partial A}{\partial \sigma_{ij}^e} \right)_{T, C_k, \eta} d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial A}{\partial C_k} \right)_{T, \sigma, C_l, \eta} dC_k + \left(\frac{\partial A}{\partial \eta} \right)_{T, \sigma, C_k} d\eta \end{aligned} \quad (11)$$

и дифференциал дополнительной переменной, более медленной или инерционной, по сравнению с основными переменными,

$$d\eta = \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_{\sigma, C_k} dT + \left(\frac{\partial \eta}{\partial \sigma_{ij}^e} \right)_{T, C_k} d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial \eta}{\partial C_k} \right)_{T, \sigma} dC_k, \quad (12)$$

можем установить [11,12], что в неравновесных условиях формулы для эффективных свойств, описываемых вторыми производными термодинамического потенциала, будут состоять из двух слагаемых, первые из которых соответствуют равновесным значениям, а вторые – представляют собой вклад, вносимый изменением дополнительного параметра, что аналогично [24–26].

Уравнения (11), где C_σ – теплоемкость при постоянстве напряжений; α_{ij}^T и $\alpha_{ij}^{(k)}$ – компоненты тензора коэффициентов теплового и концентрационного расширения; $s_{ij\alpha\beta}$ – компоненты тензора коэффициентов упругой податливости; s_k – парциальные энтропии компонентов; $\beta_j^{(k)} = \left(\frac{\partial g_k}{\partial C_j} \right)_{T, \sigma^e, \eta}$, есть первая группа определяющих соотношений.

В результате уравнение Гиббса можно будет представить в виде

$$dg = -s^a dT - \varepsilon_{ij}^a \rho^{-1} d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n g_k^a dC_k, \quad (13)$$

где верхний индекс « a » означает, что эта величина относится к активированному состоянию.

Воспользовавшись уравнением (3), уравнениями баланса внутренней энергии, импульса (в которые входит полный тензор напряжений), компонентов

$$\begin{aligned} \rho \frac{du}{dt} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_T + \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k; \\ \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{F} \equiv \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \rho \sum_{k=1}^n C_k \mathbf{F}_k; \\ \rho \frac{dC_k}{dt} &= -\nabla \cdot \mathbf{J}_k + \sigma_k \end{aligned}$$

(где \mathbf{J}_T – поток тепла, \mathbf{J}_k – потоки массы компонентов; C_k – составляющая вектора внешних сил \mathbf{F} , действующая на компонент с номером k , \mathbf{v} – вектор скорости центра масс, $\rho \mathbf{v} = \sum_{k=1}^n \rho \mathbf{v}_k$, \mathbf{v}_k – индивидуальная скорость компонента k ; ρ_k – парциальные плотности компонентов, $\sum_{k=1}^n \rho_k = \rho$, $\sigma_k = \sum_{i=1}^r v_{ki} m_k \varphi_i$, φ_i – скорость химической реакции i , r – число химических реакций, протекающих в системе, v_{ki} – стехиометрический коэффициент компонента k в реакции i ; m_k – его молярная масса) и представлением полного тензора напряжений в виде суммы шаровой и девиаторной частей

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\delta + \mathbf{S}, \quad p = -\frac{1}{3}\sigma_{kk},$$

каждая из которых, в свою очередь, состоит из «упругой» (e) и «вязкой» (i) составляющих,

$$p = p^i + p^e \quad \text{и} \quad \mathbf{S} = \mathbf{S}^i + \mathbf{S}^e,$$

так что

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v} = -(p^i + p^e) \nabla \cdot \mathbf{v} + (\mathbf{S}^i + \mathbf{S}^e) \cdot \nabla \mathbf{v},$$

получим уравнение баланса энтропии в виде

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma_s,$$

где \mathbf{J}_s – поток энтропии, σ_s – ее производство в единице объема за единицу времени.

В частном случае отсутствия внешних массовых сил имеем

$$\begin{aligned} \sigma_s = \frac{1}{T} \left[-\sum_{k=1}^n g_k \sigma_k - p^i \nabla \cdot \mathbf{v} \right] + \frac{1}{T} \left[-\mathbf{J}_T \left(\frac{\nabla T}{T} \right) - \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \nabla \left(\frac{g_k}{T} \right) \right] + \\ + \frac{1}{T} \mathbf{S}^i \cdot \nabla \mathbf{v} + \frac{1}{T} \left[\mathbf{S}^e \cdot \nabla \mathbf{v} - \mathbf{S}^e \frac{d\boldsymbol{\varepsilon}}{dt} \right] \geq 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Если тензор напряжений – симметричен, то последнее слагаемое в квадратных скобках равно нулю. Если тензор напряжений – несимметричен, для замыкания модели среды требуются уравнения баланса момента количества движения.

В соответствии с теорией Онзагера потоки тепла \mathbf{J}_T и массы \mathbf{J}_k для термодинамической системы, состояние которой описывается термодинамическими переменными $\boldsymbol{\sigma}^e$, T , C_k , удовлетворяют соотношениям

$$\mathbf{J}_T = -L_{TT} \frac{\nabla T}{T} - \sum_{l=1}^n L_{Tl} \nabla \left(\frac{g_l}{T} \right), \quad \mathbf{J}_k = -L_{kT} \frac{\nabla T}{T} - \sum_{l=1}^n L_{kl} \nabla \left(\frac{g_l}{T} \right), \quad (15)$$

где матрица феноменологических коэффициентов $L_{TT}, L_{Tl}, L_{kT}, L_{kl}$, $k, l = 1, 2, \dots, n$ является симметричной и положительно определенной. Аналогичные соотношения с тем же условием для матрицы коэффициентов имеют место для скалярных процессов

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^r l_{ij} A_{ch,j} + l_{ip} A_p, \quad p^i = \sum_{i=1}^r l_{pi} A_{ch,i} + l_{pp} A_p, \quad (16)$$

где $A_{ch,i} = \frac{A_i}{T}$, $A_p = -\frac{\nabla \cdot \mathbf{v}}{T}$, $A_i = -\sum_{k=1}^n g_k \nu_{ki} m_k$ – сродство i -й химической реакции. Последнее из этих соотношений представляет собой

обобщение закона внутреннего трения Ньютона, а оставшееся в (14) слагаемое дает обобщенный закон Навье–Стокса:

$$S_{kl}^i = C_{kl\alpha\beta} e_{\alpha\beta}, \quad e_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} \right). \quad (17)$$

Уравнения (15) – (17) и есть вторая группа определяющих соотношений, выполнение которых достаточно для того, чтобы производство энтропии (14) оставалось неотрицательным.

5. Уравнения для массовых потоков в изотермических условиях

Для вывода уравнений для потоков компонентов нам потребуется третье из уравнений (11), в которое входят коэффициенты $\beta_j^{(k)}$, которые в известных термодинамических теориях диффузии [27–29] определяются типом приближения, используемого для описания структуры кристаллов, раствора или химического соединения, в которых изучается диффузия, и коэффициенты концентрационного расширения $\alpha_{ij}^{(k)}$, которые в общем случае анизотропного тела являются симметричными тензорами второго ранга и определяются коэффициентами дилатации кристаллической решетки при попадании туда атома сорта k . В случае изотропного тела или кристаллов с кубической симметрией этот тензор вырождается в скаляр. Разность между коэффициентами концентрационного расширения диффундирующего элемента и матрицы определяется различием их эффективных (средних) атомных объемов. Для некоторых веществ коэффициенты концентрационного расширения известны и находятся экспериментально ультразвуковыми методами или методами теории внутреннего трения.

Подставляя в третье уравнение (11) дополнительное уравнение состояния (12), для химических потенциалов компонентов в изотермических условиях найдем

$$dg_k = - \left[\alpha_{ij}^{(k)} \rho^{-1} - \delta_k \left(\frac{\partial \eta}{\partial \sigma_{ij}^e} \right) \right] d\sigma_{ij}^e + \sum_{j=1}^{n-1} \left[\beta_j^{(k)} + \delta_k \left(\frac{\partial \eta}{\partial C_j} \right) \right] dC_j, \quad (18)$$

где

$$\delta_k = \left(\frac{\partial g_k}{\partial \eta} \right)_{\sigma, C_j} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta \partial C_k} \right)_{\sigma} = - \left(\frac{\partial A}{\partial C_k} \right)_{\sigma, \eta}, \quad (19)$$

в соответствии с представленными выше рассуждениями, есть энергия, необходимая для «активации» элемента с номером k или для увеличения его подвижности. Фактически g_k , определяемые равенством (18), есть парциальные энергии Гиббса в активированном состоянии. Равенство (19) означает, что изменение химических потенциалов компонентов при увеличении степени активации описывается теми же коэффициентами, что и изменение новой обобщенной термодинамической силы – потенциала активации, сопряженной с η , при изменении концентрации соответствующих компонентов.

Используем определения коэффициентов $\beta_j^{(k)}$ [28,30],

$$\beta_j^{(k)} = \left(\frac{\partial g_k}{\partial C_j} \right)_{T, \sigma} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial C_j \partial C_k} \right)_{T, \sigma} = \frac{RT}{m_k C_k} g_{kj},$$

где $g_{kj} = \delta_{kj} + \frac{C_k}{C_j} \frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln C_j}$, Дж/кг, – термодинамические множители

(функции концентраций, зависящие от структуры раствора или сплава); $\delta_{kj} = 1$, если $k = j$; $\delta_{kj} = 0$, если $k \neq j$. γ_k – коэффициенты активности компонентов (входящие в определения химических потенциалов, $g_k = g_{k0} + RTm_k^{-1} \ln(C_k \gamma_k)$); R – универсальная газовая постоянная; g_{k0} – стандартный химический потенциал. Тогда

$$(dg_k)_{T, \sigma} = \sum_{j=1}^{n-1} \frac{RT}{m_k C_k} g_{kj}^a dC_j, \quad (20)$$

где $g_{kj}^a = g_{kj} + \frac{m_k C_k}{RT} \left(\frac{\partial \eta}{\partial C_j} \right)_{T, \sigma}$ δ_k – термодинамические множители

для неравновесных условий или для активированного состояния. Равенства (20) можно записать иначе

$$(\nabla g_k)_{T, \sigma} = \sum_{j=1}^{n-1} \frac{RT}{m_k C_k} g_{kj}^a \nabla C_j.$$

При постоянной температуре из (15) имеем

$$\mathbf{J}_l = -\sum_{k=1}^n L_{lk} \nabla \left(\frac{g_k}{T} \right). \quad (21)$$

Феноменологические коэффициенты L_{lk} в общем случае зависят от температуры, состава и напряжено-деформированного состояния (т.е. от основных термодинамических параметров) и образуют симметричную положительно определенную матрицу. Тогда в равновесных условиях ($\eta = 0$) и при постоянстве напряжений имеем

$$\mathbf{J}_l = -\sum_{k=1}^n \frac{L_{lk}}{T} \left(\sum_{j=1}^{n-1} \beta_j^{(k)} \nabla C_j \right) = -\sum_{j=1}^{n-1} \left[\sum_{k=1}^n \frac{L_{lk}}{T} \beta_j^{(k)} \right] \nabla C_j, \quad l=1,2,\dots,n-1.$$

Эти равенства выполняются совместно с условиями

$$\sum_{l=1}^n \mathbf{J}_l = 0, \quad \sum_{k=1}^n C_k = 1,$$

с помощью которых исключены из рассмотрения один поток и одна концентрация, в данном случае с номером n .

Тогда, вводя в рассмотрение парциальные коэффициенты диффузии,

$$D_{lj} = \rho^{-1} \sum_{k=1}^n \frac{RL_{lk}}{m_k C_k} g_{kj}, \quad (22)$$

Запишем уравнение для потока (кг/ (м²с)):

$$\mathbf{J}_l = -\rho \sum_{j=1}^{n-1} D_{lj} \nabla C_j. \quad (23)$$

В неравновесных условиях и при постоянстве напряжений, поступая аналогичным способом, с помощью (20), (21) запишем

$$\mathbf{J}_l = -\sum_{j=1}^{n-1} \left[\sum_{k=1}^n \frac{RL_{lk}}{m_k C_k} g_{kj}^a \right] \nabla C_j = -\sum_{j=1}^{n-1} D_{lj}^a \nabla C_j, \quad (24)$$

где D_{kj}^a – парциальные коэффициенты диффузии в неравновесном состоянии,

$$D_{lj}^a = \rho^{-1} \sum_{k=1}^n \frac{RL_{lk}}{m_k C_k} g_{kj}^a$$

или

$$D_{lj}^a = D_{lj} + \rho^{-1} \sum_{k=1}^n \frac{L_{lk}}{T} \left(\frac{\partial \eta}{\partial C_j} \right)_{T, \sigma} \delta_k, \quad l, j = 1, 2, \dots, n.$$

При учете напряжений воспользуемся соотношениями (18) и (21). Очевидно, что в неактивированном состоянии из них следуют уже известные уравнения [5–10]

$$J_l = - \sum_{j=1}^{n-1} \left[\sum_{k=1}^n \frac{L_{lk}}{T} \beta_j^{(k)} \right] \nabla C_j + \rho^{-1} \sum_{k=1}^n \frac{L_{lk}}{T} \sum_{i,j=1}^3 \alpha_{ij}^{(k)} \nabla \sigma_{ij}^e$$

или

$$J_l = -\rho \sum_{j=1}^{n-1} D_{lj} \nabla C_j + \sum_{i,j=1}^3 B_{ij}^{(l)} \nabla \sigma_{ij}^e, \quad (25)$$

где $B_{ij}^{(l)} = \sum_{k=1}^n \frac{L_{lk}}{T\rho} \alpha_{ij}^{(k)}$ – коэффициенты переноса под действием напряжений, которые вычисляются через коэффициенты Онзагера и коэффициенты концентрационного расширения, входящие в уравнения состояния (11). По определению,

$$\alpha_{ij}^{(k)} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial C_k} \right)_{T, \sigma, \eta} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial C_k \partial \sigma_{ij}^e} \right)_{T, \eta} = - \left(\frac{\partial g_k}{\partial \sigma_{ij}^e} \right)_{T, C_l, \eta},$$

что означает, что изменение компонентов тензора полных деформаций при изменении концентраций компонентов (по любой физической причине) описывается теми же коэффициентами, что и изменение химических потенциалов или парциальных энергий Гиббса при изменении компонентов тензора упругих напряжений. Эти процессы взаимны: если появляются внутренние напряжения и деформации вследствие перераспределения концентраций (в результате диффузии или химических превращений), то и меняется подвижность компонентов.

Для того чтобы найти уравнения для потоков и выражения для коэффициентов переноса в активированном состоянии, поступим аналогично предыдущему. В результате найдем вместо (25)

$$J_l = -\rho \sum_{j=1}^{n-1} D_{lj}^a \nabla C_j + \sum_{i,j=1}^3 B_{ij}^{(l,a)} \nabla \sigma_{ij}^e, \quad (25)$$

где $B_{ij}^{(l,a)} = \sum_{k=1}^n \frac{L_{lk}}{T\rho} \alpha_{ij}^{(k,a)}$ – коэффициенты переноса под действием напряжений в активированном состоянии,

$$\alpha_{ij}^{(k,a)} = \alpha_{ij}^{(k)} - \delta_k \rho \left(\frac{\partial \eta}{\partial \sigma_{ij}^e} \right)_{C_l, T}. \quad (27)$$

В общем случае коэффициенты переноса под действием напряжений и коэффициенты концентрационного расширения – тензоры второго ранга. Их вид, как и вид тензоров коэффициентов диффузии для кристаллов, зависит от типа симметрии кристаллической решетки. В частном случае изотропной среды вместо (26) имеем

$$J_l = -\rho \sum_{j=1}^{n-1} D_{lj}^a \nabla C_j + B_l^a \nabla \sigma_{kk}^e,$$

где

$$B_l^a = \sum_{k=1}^n \alpha_k^a \frac{L_{lk}}{T\rho}; \quad \alpha_k^a = \alpha_k + \delta_k \rho \left(\frac{\partial \eta}{\partial p^e} \right)_{C_l, T}, \quad p^e = -\frac{1}{3} \sigma_{ll}$$

или

$$B_l^a = B_l + \sum_{k=1}^n \frac{L_{lk}}{T} \left(\frac{\partial \eta}{\partial p^e} \right)_{C_j, T}, \quad l = 1, 2, \dots, n,$$

где

$$B_l = \sum_{k=1}^n \alpha_k \frac{L_{lk}}{T\rho}.$$

Таким образом, коэффициенты переноса состоят из двух частей – величин, определяемых для равновесного состояния среды, и добавок, связанных с активацией системы.

Для неизотермических условий уравнения выводятся аналогично.

Уравнения для потока массы (12) – (14) имеют место, если диффузия идет по механизму внедрения. Не представляет особого

труда выписать аналогичные уравнения и для диффузии по механизму замещения [6]. Но в активированном состоянии понятие вакансии требует уточнения. Скорее всего, грани между различными механизмами диффузии в таких условиях стираются.

Чтобы воспользоваться представленными соотношениями, нужно определить входящие в них феноменологические коэффициенты и найти производные параметра активации и обобщенной силы по термодинамическим параметрам состояния. Это возможно сделать в различных частных случаях на основе известных приближений идеального и неидеального растворов [28–32].

Отметим, что, как и в неактивированном состоянии, коэффициенты переноса под действием напряжений не являются новыми и не требуют специального определения или оценки. В [5, 6, 10] показывается, что B_i полностью определяются величинами коэффициентов самодиффузии и коэффициентов концентрационного расширения, входящих в уравнения состояния (11) или (18).

6. Эффективные макроскопические свойства и необратимые деформации

Выписанные соотношения могут дать представление об изменении макроскопических свойств многокомпонентных материалов в активированном состоянии – коэффициента теплопроводности, теплоемкости, механических модулей и всех коэффициентов, описывающих перекрестные эффекты.

Например, из второго уравнения (11) и уравнения (12) находим

$$d\varepsilon_{ij} = \left[\alpha_{ij}^{(T)} + \xi_{ij} \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right) \right] dT + \left[s_{ij\alpha\beta} + \xi_{ij} \left(\frac{\partial \eta}{\partial \sigma_{\alpha\beta}^e} \right) \right] d\sigma_{\alpha\beta}^e + \sum_{k=1}^n \left[\alpha_{ij}^{(k)} + \xi_{ij} \left(\frac{\partial \eta}{\partial C_k} \right) \right] dC_k, \quad (28)$$

где $s_{ij\alpha\beta} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \sigma_{\alpha\beta}} \right)_{T, C_i} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \sigma_{\alpha\beta} \partial \sigma_{ij}} \right)_{T, C_i}$ – коэффициенты упругой

податливости неактивированного материала; $\xi_{ij} \left(\frac{\partial \eta}{\partial \sigma_{ij}^e} \right)$ – их измене-

ние вследствие активации. Измеряя коэффициенты $s_{ij\alpha\beta}^a$ для активированного материала,

$$s_{ij\alpha\beta}^a = s_{ij\alpha\beta} + \xi_{ij} \left(\frac{\partial \eta}{\partial \sigma_{\alpha\beta}^e} \right), \quad (29)$$

сможем оценить коэффициенты ξ_{ij} :

$$\xi_{ij} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial \eta} \right)_{T, \sigma, C_k} = \left(\frac{\partial A}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T, C_k, \eta} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta \partial \sigma_{ij}} \right)_{T, C_k}.$$

Заметим, что в активированном состоянии перекрестные эффекты становятся несимметричными. Коэффициенты теплового и концентрационного расширения для активированного материала определяются неоднозначно. Величина этих коэффициентов будет зависеть от того, с помощью каких «наблюдаемых» переменных состояния они оцениваются. Так, из (28) следует выражение для коэффициентов концентрационного расширения вида

$$\alpha_{ij}^{(k,a)} = \alpha_{ij}^{(k)} + \xi_{ij} \left(\frac{\partial \eta}{\partial C_k} \right)_{T, \sigma^e},$$

а из (18) мы имели равенство (27). То же можно сказать и о коэффициентах теплового расширения, коэффициентах термодиффузии и др.

Последнее из уравнений состояния приобретает вид

$$dA = \omega dT + \rho^{-1} \xi_{ij} d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n \delta_k dC_k + \left(\frac{\partial A}{\partial \eta} \right)_{T, \sigma, C_k} d\eta, \quad (30)$$

$$\text{где } \omega = \left(\frac{\partial s}{\partial \eta} \right)_{T, \sigma, C_k} = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\sigma, C_k, \eta} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta \partial T} \right)_{\sigma, C_k},$$

и позволяет с помощью кинетического уравнения найти все недостающие производные.

Заметим, что компоненты тензора полных деформаций (28) разбиваются на три части:

$$d\varepsilon_{ij} = d\varepsilon_{ij}^T + d\varepsilon_{ij}^e + d\varepsilon_{ij}^{ir}. \quad (31)$$

Первое слагаемое есть термические деформации, второе – обратимые, связанные непосредственно с упругими напряжениями, а третье есть собственно необратимые деформации, вызванные необратимыми физическими процессами преобразования состава. Как видно из предыдущего, все составляющие тензора деформаций различаются для активированного и неактивированного состояний.

Если поведение термодинамической системы определяется, кроме описанных, иными переменными (например, вакансиями или внутренними поверхностями), то к (31) добавятся слагаемые, соответствующие иным типам деформаций [5, 8]

$$d\varepsilon_{ij} = d\varepsilon_{ij}^T + d\varepsilon_{ij}^e + d\varepsilon_{ij}^{ir} + d\varepsilon_{ij}^v + d\varepsilon_{ij}^s,$$

связанным с необратимыми процессами. Большое число внутренних поверхностей раздела – неперенный атрибут объемных наноматериалов, а вакансии играют важную роль в процессах диффузии и необратимого деформирования. Соответствующие им макроскопические термодинамические переменные входят в структуру основных соотношений модели деформируемой среды [5–10] подобно обычным переменным состояния. Поэтому в активированном состоянии физические коэффициенты, относящиеся к вакансиям и к внутренним поверхностям, также будут состоять из двух частей – их значения в «нормальном» состоянии материала и добавки, связанной с появлением избыточного свободного объема в процессе активации.

В процессе релаксации, например в условиях изотермического отжига, избыточный свободный объем «устраняется», что в рамках рассмотренной теории соответствует $\eta \rightarrow \eta_{eq}$. При этом аномальные значения макроскопических свойств «сглаживаются» или «исчезают», что зависит от совместно протекающих разнообразных релаксационных процессов, вызванных релаксацией η . Это может проявиться в уменьшении химического потенциала вакансий, уменьшении свободной энергии, связанной с поверхностями раздела, и т.п. Чтобы ответить на вопросы, как это происходит и в какой степени зависит от внешних условий, требуется формулировать и решать конкретные задачи на основе описанной в статье модели среды.

Заключение

Все формулы, представленные выше, получены без использования разложений термодинамических потенциалов в ряды, как это обычно принято в различных теориях, учитывающих влияние напряжений и деформаций на диффузию [4,30,33,34], и в теории термоупругости [35–37]. Следовательно, изложенная теория, как и [5–10], применима без ограничений на их величину. Определение тензоров напряжений и связь компонентов тензора деформаций с компонентами вектора перемещений зависят от выбранной системы отсчета, например [34,38]. Для корректности изложенной теории достаточно предположить, что потенциалы существуют и являются, по крайней мере, дважды дифференцируемыми функциями термодинамических переменных [10].

Часто возникает вопрос: «Что делать, если не выполняется условие локального термодинамического равновесия или необратимые процессы протекают за времена, сравнимые со временем релаксации термодинамической системы к состоянию равновесия?». В рамках рассмотренной здесь и в [5–10] теории есть два пути. Во-первых, нужно выявить те физические процессы, которые привели к отклонению от локального равновесия, «подобрать» для их описания подходящие переменные и аккуратно включить в модель среды, учитывая физические особенности этих переменных. А во-вторых, можно отказаться от линейных соотношений (15) – (17) в пользу соотношений (между обобщенными термодинамическими потоками и сопряженными им обобщенными термодинамическими силами), учитывающих явно конечность времен релаксации соответствующих процессов к условиям их равновесного протекания, что аналогично [40]. Эти времена релаксации отличны от тех, которые введены выше. В любом случае в рамках рассмотренной теории тензор деформаций разделяется на обратимую и необратимую части, а тензор напряжений – на тензор упругих и вязких напряжений (последний связан со скоростями деформаций (см. (16), (17)) и также приводит к необратимым деформациям, но иной, чем в (31), физической природы). Известные математические теории пластичности с физической точки зрения нацелены на «единое» описание механического поведения материалов, в которых могут протекать самые разные процессы, поэтому всегда при появлении новых знаний о физических явлениях требуют уточнения.

Библиографический список

1. Новик А. Релаксационные явления в кристаллах / А. Новик, Б. Берри. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
2. Шматов В.Т. Термодинамическая теория систем с дополнительными параметрами / В.Т. Шматов // Физика металлов и металловедение. – 1961. – Т. 11. – Вып. 2. – С. 170–180.
3. Maugin Gerard A. Thermodynamics with Internal Variables. Part 1: General Concepts / Gerard A. Maugin, W. Muschik // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. – 1994. – Vol. 19. – № 3. – P. 217–249; Part 2: Applications // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. – 1994. – Vol. 19. – № 3. – P. 250–289.
4. Kuiken Gerard D.C. Thermodynamics of irreversible processes. Application to diffusion and rheology / Gerard D.C. Kuiken // J. Wiley and sons. – Chichester – New York – Toronto – Singapore, 1994. – 425 с.
5. Князева А.Г. Диффузия и реология в локально-равновесной термодинамике / А.Г. Князева // Математическое моделирование систем и процессов: сб. науч. тр. / под ред. П.В. Трусова, А.Г. Князева. – Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 2005. – С. 45–60.
6. Князева А.Г. Диффузия по вакансионному механизму в материалах с большим числом внутренних поверхностей / А.Г. Князева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13, № 3. – С. 233–242.
7. Князева А.Г. Перекрестные эффекты в ходе твердофазных превращений / А.Г. Князева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – Т. 10, № 4. – С. 103–109.
8. Knyazeva A.G. Model of medium with diffusion and internal surfaces and some applied problems / A.G. Knyazeva // Mater. Physic. Mech. – 2004. – Vol. 7, № 1. – P. 29–36.
9. Князева А.Г. О моделировании необратимых процессов в материалах с большим числом внутренних поверхностей / А.Г. Князева // Физическая мезомеханика. – 2003. – Т. 6, № 5. – С. 11–27.
10. Князева А.Г. Перекрестные эффекты в твердых средах с диффузией / А.Г. Князева // ПМТФ. – 2003. – Т. 44, № 3. – С. 85–99.
11. Князева А.Г. Моделирование неравновесной диффузии, сопровождаемой внутренними напряжениями / А.Г. Князева, С.Г. Псахье // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 8, спецвыпуск. – С. 41–44.
12. Knyazeva A.G. Irreversible Mass Transfer during Interaction of Charged Beams with Surface / A.G. Knyazeva, S.G. Psakhie // Proceed-

ings. 8-th International conference on modification of materials with particle beams and plasma flows. Tomsk. Russia. 10–15 September. 2006 // Известия вузов. Сер. Физика. – 2006. – Т. 49, № 8. (Приложение; Томск. техн. гос. ун-т). – С. 169–172.

13. Князева А.Г. Диффузия элементов в активированном поверхностном слое / А.Г. Князева, С.Г. Псахье // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9. – № 2. – С. 49–54.

14. Псахье С.Г. Построение неравновесных диаграмм состояния T - n типа и анализ на их основе температурной зависимости фазового состава / С.Г. Псахье, К.П. Зольников, В.Е. Панин // Изв. вузов. Сер. Физика. – 1985. – № 8. – С. 69–72.

15. Alloy phase diagram using temperature, concentration, and density as variables / К.Р. Zolnikov [at al.] // J. Physics F. – 1986. – Vol. 16, № 8. – P. 69–72.

16. On structural defect generation induced by thermal fluctuations in materials with a perfect lattice under dynamic loading / S.G. Psakhie [at al.] // Physics letters, A. – 2006. – Vol. 349. – P. 509–512

17. Эммануэль Н.М Курс химической кинетики / Н.М. Эммануэль, Д.Г. Кнорре. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.

18. Эйринг Г. Основы химической кинетики / Г. Эйринг, С.Г. Лин, С.М. Лиин. – М.: Мир, 1983. – 528 с.

19. Тянь А.В. Неизотермическая модель модификации поверхности сплава электронным пучком с учетом неравновесной диффузии адсорбированного кислорода / А.В. Тянь, А.Г. Князева // Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии: сб. матер. 3-й Всерос. конф. молодых ученых. 3–6 марта, Томск. – 2006. – С. 138–141.

20. Dmitriev A.I. Low density layer formation and lifting force effect at micro- and meso-scale levels / A.I. Dmitriev // Theoretical and applied fracture mechanics. – 2005. – Vol. 43, № 2. – P. 324–334.

21. О термофлуктуационном формировании локальных структурных изменений в кристалле в условиях динамического нагружения / С.Г. Псахье [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 8, № 5. – С. 55–60.

22. Де Грот М., Мазур П. Термодинамика необратимых процессов / М. Де Грот, П. Мазур. – М.: Мир, 1964. – 456 с.

23. Пригожин И. Современная термодинамика: от тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – М.: Мир, 2002. – 461 с.

24. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах / В.С. Постников. – М.: Металлургия, 1969. – 332 с.
25. Михайлов И.Г. Основы молекулярной акустики / И.Г. Михайлов, В.А. Соловьев, Ю.П. Сырников. – М.: Наука, 1964. – 514 с.
26. Най Дж. Физические свойства кристаллов / Дж. Най. – М.: Мир, 1964. – 386 с.
27. Боштейн Б.С. Диффузия и структура металлов / Б.С. Бокштейн. – М.: Металлургия, 1973. – 208 с.
28. Процессы взаимной диффузии в сплавах / И.Б. Боровский [и др.]. – М.: Наука, 1973. – 360 с.
29. Старк Дж. Диффузия в твердых телах / Дж. Старк. – М.: Энергия, 1980. – 240 с.
30. Еремеев В.С. Диффузия и напряжения / В.С. Еремеев. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 182 с.
31. Кожеуров В.А. Статистическая термодинамика / В.А. Кожеуров. – М.: Металлургия, 1975. – 175 с.
32. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела / Л. Жирифалько. – М.: Мир, 1975. – 382 с.
33. Любов Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах / Б.Я. Любов. – М.: Наука, 1981. – 296 с.
34. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1979. – 343 с.
35. Грибанов В.Д. Связанные и динамические задачи теории термоупругости / В.Д. Грибанов, Н.Г. Паничкин. – М.: Машиностроение, 1984. – 184 с.
36. Коваленко А.Д. Термоупругость / А.Д. Коваленко. – Киев: Вища школа, 1975. – 216 с.
37. Ландау Л.Д. Теория упругости / Л.Д. Ландау. – М.: Наука, 1980. – 240 с.
38. Седов, Л.И. Механика сплошной среды: в 2 т. / Л.И. Седов. – М.: Наука, 1983. – Т. 1. – 536 с. – Т. 2. – 584 с.
39. Хан Х. Теория упругости. Основы линейной теории и ее применение / Х. Хан. – М.: Мир, 1988. – 344 с.
40. Nettleton R.E. Application of extended Thermodynamics to chemical, rheological, and transport processes: a special survey. Part 1: Approaches and scalar rate processes / R.E. Nettleton, S.L. Sobolev // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. – 1995. – Vol. 20., № 3. – P. 205–229; Application of extended Thermodynamics to chemical,

rheological, and transport processes: a special survey. Part 2: Vector transport processes, shear relaxation and rheology // *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*. – 1995. – Vol. 20., № 4. – P. 297–331; Application of extended Thermodynamics to chemical, rheological, and transport processes: a special survey. Part 3: Wave phenomena // *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*. – 1996. – Vol. 21., № 1. – P. 1–16.

Получено 18.05 2007