

O ZASTOSOWANIU ZASAD TERMODYNAMIKI DO OPISU
MATERIAŁÓW ODKSZTAŁCONYCH

J. KESTIN (PROVIDENCE)

«Fizyka — bez względu na to, czy będziemy ją nazywali termodynamiką, czy nie — nie powinna być bezsilna wobec sytuacji, które można w pełni opisać opierając się na wynikach pomiarów makroskopowych» (P. W. BRIDGMAN [1]).

1. Uwaga wstępna

Wielokrotnie próbowano opisać zachowanie się ciał stałych podlegających odkształceniu w ramach termodynamiki klasycznej. Jedną z takich godnych uwagi prób podjął P. W. BRIDGMAN [1], który doszedł do wniosku, że program taki jest oczywiście możliwy do zrealizowania, ale w tym celu konieczne jest najpierw pewne uogólnienie termodynamiki. To właśnie doprowadziło go do koncepcji uogólnionej entropii i termodynamicznej ilości ciała. Zdaniem autora tej pracy tak daleko idące środki nie są konieczne, a niezbędna jest jedynie dokładna i ostrożna interpretacja wyników doświadczalnych na gruncie znanych idei. Autor sądzi, że na tej drodze można będzie skonstruować logiczny i zwarty schemat opisu. Prawdą jest jednakże, że w tym celu trzeba skorzystać z pewnych obserwacji o charakterze zupełnie ogólnym, których normalnie nie wykorzystuje się w sposób jawny.

Aby skoncentrować się wyłącznie na fizycznych aspektach zagadnienia, przedstawimy nasze rozumowanie na najprostszym możliwym przykładzie układu, mianowicie na przykładzie cienkiego pręta poddanego jednorodnemu naprężeniu σ , określone jako dodatnie dla przypadku rozciągania, jako ujemne zaś w przypadku ściskania, i ulegającego jednorodnemu odkształceniu ϵ , także określone jako dodatnie w przypadku rozciągania, jako ujemne zaś w przypadku ściskania. Pominiemy zupełnie możliwość występowania niestateczności związanej z wyboczeniem lub z powstawaniem lokalnych «szyjek». Założymy wreszcie, że nasz materiał spełnia prawo Hooke'a w zakresie sprężystym i że jego moduł Younga E , jego współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej α i jego ciepło właściwe przy stałym odkształceniu c_ϵ są stałe. Odnośnie do wielkości odkształcenia będziemy zakładali, że są one nieskończenie małe.

Rozszerzenie przedstawionej tu interpretacji na ośrodki sprężyste przy występowaniu w nich złożonych pól tensorowych naprężeń i odkształceń oraz na materiały, których własności zależą od temperatury i dla których związki między naprężeniami i odkształceniami są nieliniowe, czy wreszcie na przypadek skończonych odkształceń sprężystych, wymagałoby dużego nakładu pracy i szczegółowych rozważań; jeśli jednak stanąć na gruncie zasady lokalnego stanu, a nie tak zwanej zasady pamięci, to rozszerzenie takie nie naręcza żadnych trudności podstawowej natury. To samo można powiedzieć o opisie

lepkosprężystości, ale uwzględnienie związków między naprężeniami a odkształceniami w zakresie plastycznym, szczególnie w obecności wzmocnienia materiału, wymaga wprowadzeniu dokładniejszego modelu. Model taki prowadzi do teorii obszarów (domen) sprężysto-plastycznych, która jest w zarysie przedstawiona w punktach 13 i 14.

2. Zakres sprężysty

Zacniemy od przeglądu najbardziej elementarnej teorii sprężystego zachowania się pręta. Ułatwi to nam znacznie dalsze rozważania, w których będziemy się powoływać na ten prosty przykład.

Pierwsze zadanie, jakie nas czeka przed przystąpieniem do wykorzystania zasad termodynamiki, polega na ustaleniu formy równania stanu układu. W tym celu musimy określić liczbę i charakter niezależnych zmiennych opisujących jego stan. Zadanie to można wykonać tylko przez odwołanie się do doświadczenia.

Przyjmujemy, że stan układu sprężystego określają *dwie* niezależne zmienne stanu. Mogą one być wybrane zupełnie dowolnie spośród trzech wielkości termodynamicznych: temperatury termodynamicznej T , naprężenia σ i odkształcenia ε . Biorąc pod uwagę rozszerzenie opisu na przypadek ośrodka ciągłego możemy już teraz stwierdzić, że ogólnie trzeba rozróżnić te składowe tensora odkształcenia ε_{ij} , które charakteryzują zmianę objętości układu (śląd — ε_{ii}), i te, które opisują zmianę kształtu (dewiator tensora odkształcenia $\tilde{\varepsilon}_{ij} = \varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \varepsilon_{kk}$, którego ślad jest oczywiście równy zeru, $\tilde{\varepsilon}_{ii} = 0$). Dla naszego układu jednowymiarowego rozróżnianie takie nie jest rzecz jasna potrzebne.

A zatem istnieje jednoznaczny związek

$$(2.1) \quad f(\sigma, \varepsilon, T) = 0,$$

który będziemy nazywali termicznym równaniem stanu układu. Dla naszego prostego układu równanie powyższe ma postać:

$$(2.2) \quad \varepsilon = \frac{\sigma}{E} + \alpha(T - T_0),$$

gdzie α jest współczynnikiem liniowej rozszerzalności cieplnej, T_0 zaś dowolnie wybraną temperaturą odniesienia. Oznacza to, że układ przy $T = T_0$ może przyjąć stan, w którym ε i σ jednocześnie równają się zeru. Stan opisany przez $T = T_0$, $\sigma = 0$ i $\varepsilon = 0$ wygodnie jest nazywać stanem naturalnym. Dla prostoty zakładamy, że zarówno współczynnik rozszerzalności cieplnej α , jak i moduł Younga E są niezależne od naprężenia i od temperatury.

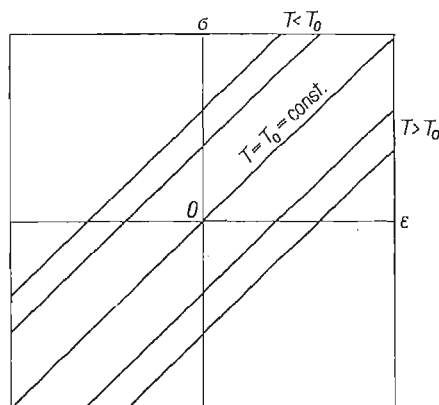
Równanie (2.2) przedstawia płaszczyznę w trójwymiarowej przestrzeni stanów układu (naprężenie-odkształcenie-temperatura). Izotermy na wykresie stanu naprężenie-odkształcenie reprezentuje rodzina równoległych linii prostych, jak to pokazano na rys. 1.

Procesy quasi-statycznego obciążania i odciążania są odwracalne, a praca na jednostkę objętości układu, wykonana w trakcie tych procesów, jest równa

$$(2.3) \quad dW^0 = -\sigma d\varepsilon.$$

Tu i dalej górny wskaźnik zero w dW^0 i dQ^0 będzie zawsze stosowany w celu podkreślenia odwracalnej natury rozpatrywanego procesu. Praca w procesie odwracalnym dW^0 ma

standardową postać iloczynu uogólnionej siły (wielkości intensywnej) i różniczki zupełnej uogólnionego przemieszczenia (wielkości ekstensywnej) i przedstawia sobą wyrażenie Pfaffa. Ponieważ dW^0 odnosi się do procesu *odwracalnego*, więc obie występujące w tym wyrażeniu wielkości są *parametrami stanu*. Jeśli proces nie jest odwracalny, mimo że dalej może być quasi-statyczny, dwie te wielkości nie będą już koniecznymi parametrami stanu⁽¹⁾.



Rys. 1. Równanie stanu dla układu sprężystego

Termiczne równanie stanu nie jest równaniem podstawowym⁽²⁾ i w związku z tym nie zawiera wszystkich informacji o stanie równowagi układu. Dla pełnego scharakteryzowania stanu równowagi trzeba, jak wiadomo, podać energię wewnętrzną u przypadającą na jednostkę objętości jako funkcję gęstości entropii s i odkształcenia ϵ :

$$(2.4) \quad u = u(s, \epsilon).$$

Można w tym celu posłużyć się też entalpią

$$(2.5) \quad u - \sigma\epsilon = h(s, \sigma),$$

funkcją Helmholtza (energiją swobodną)

$$(2.6) \quad u - Ts = f(T, \epsilon)$$

lub funkcją Gibbsa (entalpią swobodną)

$$(2.7) \quad u - \sigma\epsilon - Ts = g(T, \sigma),$$

przy czym każda musi być wyrażona jako funkcja odpowiednich zmiennych, jak to zaznaczono wyżej. Cztery powyższe równania podstawowe są zupełnie równoważne i wynikają jedno z drugiego przez zastosowanie odpowiedniej zamiany zmiennych (transformacji Legendre'a).

Zatrzymamy się obecnie na równaniu (2.4) i dokonamy obliczenia energii wewnętrznej i entropii, wykorzystując w tym celu termiczne równanie stanu. Energię wewnętrzną

⁽¹⁾ Ponieważ ostatnie stwierdzenie może nie być zrozumiałe dla czytelnika, zilustrujemy je na przykładach w p. 4.

⁽²⁾ Podstawowe równanie stanu pozwala obliczyć wszystkie wielkości charakteryzujące stan równowagi układu jedynie na drodze różniczkowania; por. np. [5], str. 533.

u określają dwie pochodne cząstkowe: $(\partial u/\partial \varepsilon)_T$ i $(\partial u/\partial T)_\varepsilon$. Pierwszą z nich można obliczyć wykorzystując pierwszą zasadę termodynamiki i pierwszą część drugiej zasady termodynamiki. Prowadzi to do równań:

$$(2.7) \quad du = dQ^0 - dW^0$$

oraz

$$(2.8) \quad du = Tds + \sigma d\varepsilon,$$

ponieważ

$$dQ^0 = Tds.$$

Wynika stąd również, że

$$(2.9) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial \varepsilon}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial \varepsilon}\right)_T + \sigma$$

i relacja wzajemności Maxwella

$$(2.10) \quad -\left(\frac{\partial s}{\partial \varepsilon}\right)_T = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\varepsilon$$

prowadzi do równania:

$$(2.11) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial \varepsilon}\right)_T = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\varepsilon + \sigma.$$

Relację wzajemności Maxwella można otrzymać przez dokonanie transformacji Legendre'a równania (2.8) do postaci odpowiadającej (2.6), to znaczy ze związku:

$$(2.12) \quad df = d(u - Ts) = -s dT + \sigma d\varepsilon.$$

Podstawiając σ z równania (2.2) do (2.11) otrzymujemy następujące wyrażenie na pochodną cząstkową energii wewnętrznej względem odkształcenia wyrażoną przez wielkości występujące w termicznym równaniu stanu:

$$(2.13) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial \varepsilon}\right)_T = E\varepsilon + \alpha E T_0.$$

Jest rzeczą dobrze znaną, że całkowanie ostatniego równania prowadzi do poszukiwanego równania podstawowego, które jest zgodne z przyjętym przez nas poprzednio termicznym równaniem stanu. W wyniku całkowania otrzymujemy:

$$u = \frac{1}{2} E\varepsilon^2 + \alpha E\varepsilon T_0 + \psi(T),$$

gdzie $\psi(T)$ jest stałą całkowania, będącą jedynie funkcją temperatury.

Ciepło właściwe c_ε przy stałym odkształceniu jest określone jako $(\partial u/\partial T)_\varepsilon$ i jest w związku z tym równe:

$$c_\varepsilon = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_\varepsilon = \psi'(T).$$

Zgodnie z naszym dążeniem do maksymalnej prostoty matematycznej założymy najprostszą formę funkcji $c_\varepsilon = \psi'(T)$, przyjmując mianowicie, że c_ε jest stałe. Mamy wówczas:

$$(2.14) \quad u(\varepsilon, T) = \frac{1}{2} E\varepsilon^2 + \alpha E\varepsilon T_0 + c_\varepsilon(T - T_0),$$

przy czym $u = 0$ przy $T = T_0$ i $\varepsilon = \sigma = 0$. Przy $T = T_0$

$$(2.15) \quad u = \frac{1}{2} E\varepsilon^2 + \alpha E\varepsilon T_0 = \frac{\sigma^2}{2E} + \alpha\sigma T_0, \quad T = T_0.$$

Na marginesie warto tu zauważyć, że zwykle człon $\alpha\sigma T_0$ w równaniu (2.15) jest znacznie większy od członu reprezentującego energię odkształcenia $(\sigma^2/2E)^{(3)}$. Tak więc podczas izotermicznego ściskania energia wewnętrzna w przeciwieństwie do energii odkształcenia maleje osiągając pierwotną wartość przy nierealnie wysokim naprężeniu ściskającym $\sigma' = -2\alpha E T_0^{(4)}$.

Entropię należy obliczyć z wyrażenia dQ^0 dla ilości ciepła wymienianego przez układ z jego otoczeniem podczas *odwrotnego* przejścia od stanu początkowego do stanu końcowego korzystając przy tym z równania:

$$(2.16) \quad ds = \frac{dQ^0}{T}.$$

Ilość ciepła dQ^0 wymienionego z otoczeniem przy przejściu odwracalnym podczas procesu sprężystego nie jest znana bezpośrednio. Aby ją obliczyć, trzeba skorzystać z pierwszej zasady termodynamiki zastosowanej do przejścia odwracalnego:

$$(2.17) \quad dQ^0 = du + dW^0 = \alpha E T d\varepsilon + c_e dT.$$

Mamy stąd

$$(2.18) \quad ds = \alpha E d\varepsilon + c_e \frac{dT}{T}$$

oraz

$$(2.19) \quad s = \alpha E \varepsilon + c_e \ln \frac{T}{T_0},$$

przy czym $s = 0$ dla stanu naturalnego. Przy $T = T_0$

$$(2.20) \quad s = \alpha E \varepsilon = \alpha \sigma, \quad (T = T_0).$$

Eliminacja temperatury z równań (2.14) i (2.18) prowadzi do podstawowego równania stanu

$$(2.21) \quad u(s, \varepsilon) = \frac{1}{2} E\varepsilon^2 + \alpha E\varepsilon T_0 + c_e T_0 \left[\frac{\exp(s/c_e)}{\exp(\alpha E\varepsilon/c_e)} - 1 \right],$$

$$(2.22) \quad \approx \frac{1}{2} E\varepsilon^2 + (c_e - \alpha E\varepsilon) T_0 (e^{s/c_e} - 1);$$

aproxymacja (2.22) odnosi się do przypadku, gdy

$$\frac{\alpha E \varepsilon}{c_e} \ll 1.$$

⁽³⁾ Dla glinu $E = 7 \cdot 10^5$ kG/cm², $\alpha = 23,5 \cdot 10^{-6}$ 1/°K; dla stali $E = 21 \cdot 10^5$ kG/cm², $\alpha = 13,3 \cdot 10^{-6}$ 1/°K; przy $\sigma = 400$ kG/cm² stosunek $(\alpha\sigma T_0) / \left(\frac{1}{2} \sigma^2 / E \right)$ jest równy około 20 dla glinu i około 40 dla stali.

⁽⁴⁾ σ' jest równe około $-10\,000$ kG/cm² dla glinu i około $-17\,000$ kG/cm² dla stali.

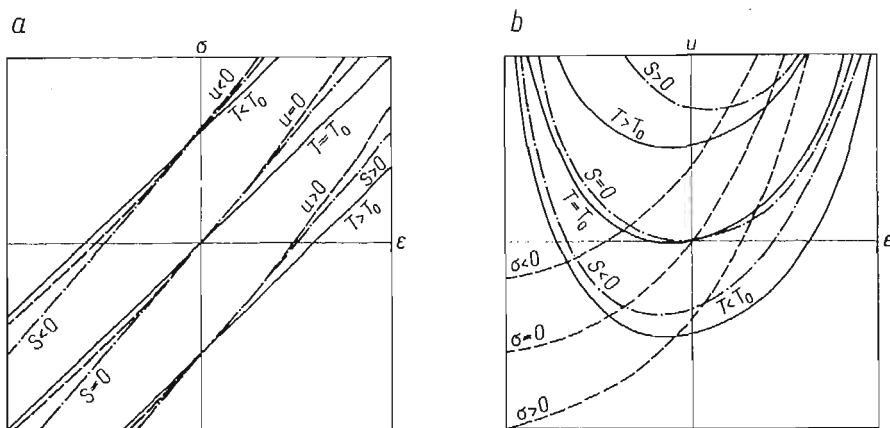
Powyższe równanie podstawowe zawiera stałe materiałowe E , α i c_ε , które są konieczne i jednocześnie wystarczają do określenia wszystkich własności materiału w stanie równowagi termodynamicznej.

Warto zauważyć, że odwracalne obciążenie pręta przy stałej temperaturze $T \neq T_0$ od $\sigma = 0$ do σ wymaga wykonania następującej pracy i dostarczenia następującej ilości ciepła:

$$(2.23) \quad W^0 = - \int_{\alpha(T-T_0)}^{\varepsilon} \sigma d\varepsilon = \frac{1}{2} E [\varepsilon - \alpha(T-T_0)]^2 = - \frac{\sigma^2}{2E},$$

$$(2.24) \quad Q^0 = \int_{\alpha(T-T_0)}^{\varepsilon} T ds = \alpha ET [\varepsilon - \alpha(T-T_0)] = \alpha \sigma T.$$

Zauważymy znowu, podobnie jak to uczyniliśmy w związku z równaniem (2.15), że ilość odwracalnego ciepła Q^0 wymieniona przez układ z otoczeniem podczas takiego procesu izotermicznego jest wielokrotnie większa od odwracalnej pracy ($-W^0$); uwaga ta jest o tyle istotna, że w wielu elementarnych książkach na temat teorii sprężystości stosunek ten jest oszacowany błędnie. Wzięta ze znakiem ujemnym praca w procesie odwracalnym mierzona względem $\sigma = 0$ (ale nie $\varepsilon = 0$), W^0 reprezentuje energię odkształcenia układu, tzn. zmianę funkcji Helmholtza przy stałej temperaturze.



Rys. 2. Wykresy stanu dla pręta sprężystego

Równania wyprowadzone w tym punkcie pozwalają uzupełnić wykres stanu (rys. 1) krzywymi stałej energii wewnętrznej i stałej entropii. Uzupełnienie to przedstawione jest na rys. 2, na którym podany jest także wykres stanu $u-\varepsilon$. Pomijamy tu, dla skrócenia naszych rozważań, wyprowadzenie odpowiednich równań i zakres podanych wykresów stanu ograniczamy jedynie do współrzędnych interesujących inżynierską teorię sprężystości.

3. Sprężysty ośrodek ciągły^(*)

Może być rzeczą pożyteczną przytoczenie tu równań liniowej («infinitezmalnej») teorii sprężystości w języku termodynamiki. Termiczne równanie stanu ma postać:

$$(3.1) \quad \varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \delta_{ij} \sigma_{kk} + \delta_{ij} \alpha (T - T_0)$$

lub

$$(3.2) \quad \sigma_{ij} = \frac{E}{1+\nu} \varepsilon_{ij} + \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \delta_{ij} \varepsilon_{kk} - \frac{E}{1-2\nu} \delta_{ij} \alpha (T - T_0).$$

Równanie powyższe odnosi się do izotropowego ośrodka ciągłego, jako że opiera się na założeniu, iż zmiana temperatury powoduje tylko zmianę objętości. W takim przypadku równanie zawiera cztery zmienne niezależne, mianowicie trzy składowe tensora naprężenia lub odkształcenia (albo ich niezmienniki) i temperaturę oraz trzy stałe materiałowe: E , ν i α .

Zamiast relacji wzajemności Maxwella (2.10) mamy teraz równanie:

$$(3.3) \quad \left[\frac{\partial \sigma_{ij}(\varepsilon_{kl}, T)}{T} \right]_{\varepsilon_{kl}} = - \left[\frac{\partial s(\varepsilon_{kl}, T)}{\partial \varepsilon_{ij}} \right]_T,$$

jako że funkcja Helmholtza $f = u - Ts$ musi spełniać równanie Gibbsa:

$$df = -s dT + \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}.$$

Energia wewnętrzna jest więc równa

$$(3.4) \quad u(\varepsilon_{kl}, T) = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \frac{E}{1-2\nu} \alpha (T - T_0) \varepsilon_{kk} + \frac{E}{1-2\nu} \alpha T_0 \varepsilon_{kk} + c_e (T - T_0),$$

entropia zaś wyraża się wzorem:

$$(3.5) \quad s(\varepsilon_{kl}, T) = \frac{\alpha E}{1-2\nu} \varepsilon_{kk} + c_e \ln \frac{T}{T_0}.$$

Jest rzeczą godną uwagi, że przy zmianie naprężeń, wywołującej jedynie zmianę kształtu, entropia nie ulega zmianie. Jest to bezpośrednią konsekwencją izotropii, wyrażonej założeniem o skalarnym charakterze współczynnika rozszerzalności cieplnej. Z tego względu odwracalny proces izotermiczny przy stałej objętości jest także procesem izoentropowym i przebiega bez wymiany ciepła z otoczeniem, a więc w takim procesie

$$Q^0 = T \Delta s = 0.$$

Podstawowe równanie stanu $u = u(s, \varepsilon_{ij})$ można teraz przepisać w postaci:

$$(3.6) \quad u = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} (\varepsilon_{kk})^2 + \frac{E}{1-2\nu} \alpha T_0 \varepsilon_{kk} + c_e (T - T_0)$$

$$(3.7) \quad = \frac{1}{2} \frac{E}{1+\nu} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} (\varepsilon_{kk})^2 + \frac{E}{1-2\nu} \alpha T_0 \varepsilon_{kk} + c_e T_0 \left[\frac{\exp(s/c_e)}{\exp[\alpha E \varepsilon_{kk}/c_e (1-2\nu)]} - 1 \right].$$

^(*) Równania podane w tym punkcie zostały wyprowadzone przez profesora J. R. RICE'A (Brown University).

4. Uwaga na temat pracy w procesie quasi-statycznym

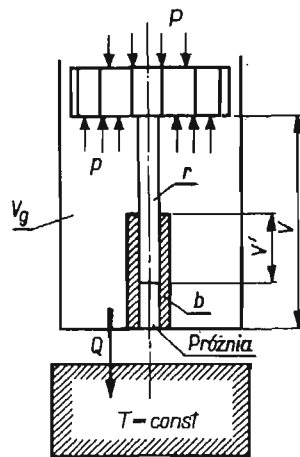
Wyrażenie dla pracy w termodynamice jest naturalnym uogólnieniem pojęcia pracy w mechanice. Kiedy proces przebiega quasi-statycznie, odwracalnie lub nie, wyrażenie dla pracy elementarnej ma postać iloczynu pewnej *zewnętrznej*, uogólnionej siły i różniczki uogólnionego przemieszczenia układu. Kiedy proces jest odwracalny, to znaczy stanowi ciągłą sekwencję stanów równowagi, wówczas siła zewnętrzna jest dokładnie równoważona przez siłę wewnętrzną. Wynika stąd, że siła uogólniona wchodzi do opisu chwilowego stanu układu i w związku z tym stanowi parametr stanu. Przemieszczenie odpowiadające sile zewnętrznej w procesie odwracalnym jest co do wartości równe i przeciwne co do znaku w stosunku do przemieszczenia układu i także *stanowi parametr stanu*. Najbardziej znanym przykładem jest praca wykonana przy odwracalnej zmianie objętości płynu

$$(4.1) \quad dW^0 = pdV,$$

dla którego zarówno ciśnienie p , jak i objętość V są parametrami stanu. To samo odnosi się do naprężenia i odkształcenia, które występują w równaniu (2.2).

Powyższego stwierdzenia nie można zastosować do quasi-statycznych procesów *nieodwracalnych*, gdyż podczas takich procesów układ nigdy nie jest w stanie równowagi, ale przechodzi przez ciąg *stanów bliskich stanom równowagi*. Stany takie będziemy opisywali przez przyporządkowanie im takich wartości odpowiednich wielkości, jakie układ osiągnąłby, gdyby mu pozwolić dojść do stanu równowagi w izolacji adiabatycznej. Wynika stąd, że co najmniej jeden parametr nie może być parametrem stanu.

Oto kilka przykładów ilustrujących tę kwestię. Rysunek 3 przedstawia najbardziej znany układ termodynamiczny, składający się z gazu zamkniętego w naczyniu cylindrycz-



Rys. 3. Tłok poruszający się z tarcieniem

nym, którego objętość ulega zmianie wskutek ruchu tłoka. Zakładamy w tym przypadku, że tłok porusza się z tarcieniem związanym z ruchem pręta r w tulejce b (z której wypompowano powietrze). Zakładamy także, że proces jest izotermiczny (lub prawie izotermiczny), to znaczy w jego trakcie następuje wymiana ciepła ze zbiornikiem o stałej temperaturze. Proces kompresji lub ekspansji jest quasi-statyczny, ale oczywiście nieodwracalny. Układ

nie jest dokładnie w stanie równowagi, jako że przepływ ciepła do zbiornika wymaga istnienia gradientu temperatury. Praca wykonana w procesie jest równa

$$(4.2) \quad dW = PdV,$$

gdzie P oznacza ciśnienie zewnętrzne. Oczywiście ciśnienie P nie jest równe ciśnieniu p gazu; zachodzi bowiem związek:

$$(4.3) \quad P = p \pm p', \quad \text{przy czym} \quad p' = |F/A|.$$

Symbol F przedstawia tu siłę tarcia w układzie pręt-tulejka, natomiast A pole powierzchni tłoka. Podczas gdy p jest prawdziwym parametrem stanu, P nim nie jest. Następnie V nie jest dokładnie równe objętości gazu, jeśli uwzględnić przesunięcie pręta r ; wielkość tę można przedstawić jako sumę:

$$V = V_g + V'$$

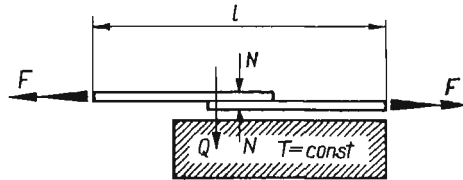
objętości gazu V_g i przesuniętej objętości pręta (dodatniej lub ujemnej). Tak więc V w równaniu (4.2) reprezentuje parametr stanu tylko wówczas, gdy można pominąć przemieszczenie pręta; w przeciwnym przypadku V nie jest parametrem stanu. Zatem w wyrażeniu

$$dW = (p \pm p')dV_g + (p \pm p')dV'$$

jedynie człon

$$dW^0 = pdV_g$$

przedstawia sobą pracę w procesie odwracalnym i co najmniej jeden z dwu parametrów P i V nie jest parametrem stanu.



Rys. 4. Pręty sprężyste poruszające się z tarciami

Drugi przykład przedstawiony na rys. 4 dotyczy dwu sprężystych prętów, które mogą swobodnie poruszać się względem siebie. Podczas ruchu prętów występuje siła tarcia $F_f = \mu N$, gdzie N oznacza siłę poprzeczną do prętów przyciskającą je do siebie. Tu także zakładamy, że proces jest izotermiczny i mamy

$$(4.4) \quad dW = -Fdl$$

bez względu na to czy proces jest odwracalny, czy nie. Jednakże proces będzie odwracalny dopóki, dopóki $F < F_f$, gdyż w tym przypadku może nastąpić jedynie odkształcenie sprężyste. Zatem

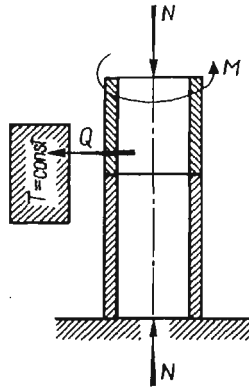
$$(4.5) \quad dW^0 = Fdl, \quad \text{jeśli} \quad F < F_f.$$

Z chwilą jednak, gdy siła zewnętrzna F stanie się równa sile tarcia, może nastąpić poślizg w miejscu styku prętów i wtedy ciepło będzie przepływać do rezerwuaru w sposób nieodwracalny. Przepływ ciepła był wszakże odwracalny, jeśli F była mniejsza od F_f . Niech

dalej siła przenoszona przez sprężystość odkształcone pręty będzie równa sile zewnętrznej F . Suma odkształceń obu prętów sprężystych nie będzie jednak dalej równa całkowitemu przemieszczeniu l mierzonemu od końca do końca. W dalszym ciągu możemy napisać wyrażenie dla pracy wykonanej w takim procesie w postaci (4.4); musimy jednak zauważyć, że długość l traci w tym przypadku charakter parametru stanu. Długość ta jest w przybliżeniu równa sumie łącznej długości obu odkształconych prętów l_r i długości względnego przesunięcia l_d ; różnica wynika stąd, że przy zmianie l_d inaczej odkształcają się pokrywające się odcinki prętów. Pomijając tę drobną komplikację możemy napisać:

$$(4.6) \quad dW = -Fd(l_r + l_d) = -(Fdl_r + Fdl_d).$$

W tym wyrażeniu tylko pierwszy człon: $dW^0 = -Fdl_r$ reprezentuje pracę w procesie odwracalnym.



Rys. 5. Skręcane powłoki walcowe

Analogiczny przykład przedstawiono na rys. 5. Mamy tu dwie bardzo cienkie powłoki cylindryczne dociśnięte do siebie i skręcane momentem M . Jeśli nie ma poślizgu, to

$$(4.7) \quad dW^0 = Mdy,$$

gdzie γ oznacza kąt obrotu i zarówno M jak i γ są parametrami stanu. Kiedy następuje poślizg, w dalszym ciągu mamy

$$(4.8) \quad dW = Mdy,$$

jednakże w tym przypadku γ traci charakter parametru stanu.

Jako ostatni przykład rozważymy cienką cylindryczną i nieskończenie długą warstwę cieczy lepkiej ulegającej jedynie odkształceniu postaciowemu (a więc przy stałej objętości) wskutek obrotu z prędkością kątową ω pod wpływem momentu M (rys. 6). Tu także możemy założyć, że wymiana ciepła następuje w sposób (w przybliżeniu) izotermiczny. Praca jest wykonywana z szybkością

$$(4.9) \quad \frac{dW}{dt} = M \frac{d\gamma}{dt},$$

co możemy także zapisać jako

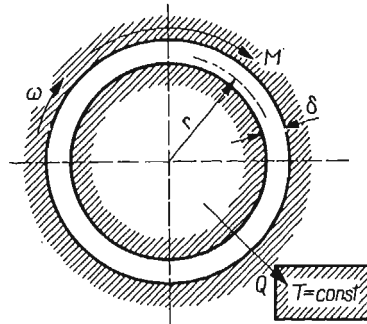
$$(4.10) \quad dW = Mdy,$$

gdzie γ oznacza kąt obrotu.

Jest rzeczą dobrze znaną, że stan płynu opisują dwa parametry stanu — powiedzmy temperatura T i objętość V . W rozważanym procesie obydwie wielkości pozostają stałe, skąd musimy wnioskować, że stan układu nie ulega zmianie. Innymi słowy, $dW^0 = 0$ i parametry występujące w równaniu (4.10) nie nadają się do opisu stanu. Entropia układu nie ulega zmianie, gdyż ustalony jest stan układu i — ponieważ

$$ds = dQ^0/T = 0,$$

przeto musimy wnioskować, że $dQ^0 = 0$, chociaż w trakcie procesu następuje wymiana ciepła. Mamy tu do czynienia ze stacjonarnym procesem dysypacji energii.



Rys. 6. Przepływ Couette'a

Zauważmy, że w tym przykładzie moment M jest bezpośrednio związany z szybkością odkształcenia $d\gamma/dt$ i że

$$M = 0, \quad \text{gdy} \quad d\gamma/dt = 0.$$

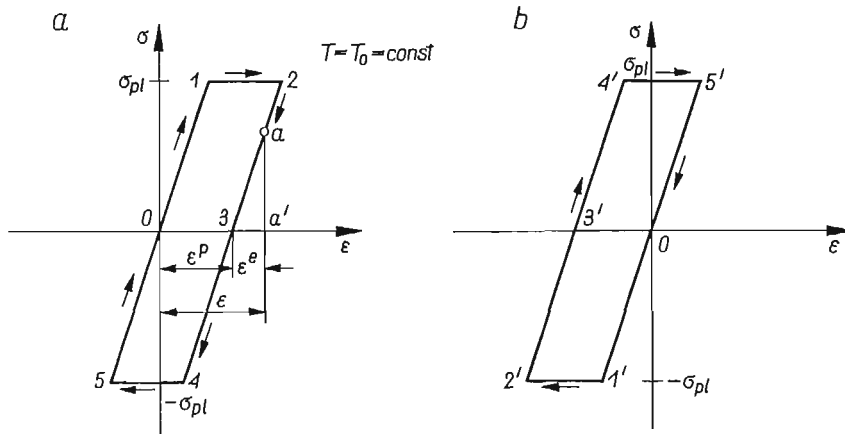
Żadna tego rodzaju relacja między uogólnioną siłą i uogólnionym przemieszczeniem nie występowała w poprzednich przykładach, w których związek między uogólnioną siłą i uogólnionym przemieszczeniem można było zmieniać dość dowolnie przez odpowiednie manipulacje z siłami tarcia. Dalej, w układzie z rys. 3 jego stan podczas procesu nieodwracalnego zmieniał się, podczas gdy w układach na rysunkach 4, 5 i 6 procesy nieodwracalne przebiegały przy ustalonym (lub prawie ustalonym) stanie układu.

Powyższe przykłady prowadzą do istotnego wniosku, że jako kryterium pozwalającego określić właściwe parametry stanu można użyć wyrażenia na pracę w procesie odwracalnym dW^0 . Odpowiednie wyrażenie dla dW dla procesów nieodwracalnych można wykorzystać w celu sprawdzenia, czy określone wielkości są parametrami stanu, czy też nie.

5. Idealna deformacja plastyczna

Dokonyamy teraz analizy przypadku idealnej deformacji plastycznej pręta sprężystego. W punkcie tym będziemy rozważali pętlę histerezy odpowiadającą procesowi przebiegającemu w rozważanym układzie przy stałej temperaturze. Pętla taka jest przedstawiona na diagramie stanu naprężenie-odkształcenie na rys. 7a jako proces 0 1 2 3 4 5 0. Przypuśćmy, że po pełnym cyklu układ osiąga dokładnie stan naturalny 0 oraz że proces odciążenia jest odwracalny i przebiega przy pierwotnej wartości modułu sprężystości. Założenie takie nie zawsze jest prawdziwe; to bowiem czy układ po pełnym cyklu powraca dokładnie

do stanu wyjściowego, czy nie — zależy od własności pręta. Na przykład materiał pręta może być w stanie zahamowanej równowagi chemicznej; w tym przypadku podczas procesu deformacji zwykle następuje reakcja chemiczna, w której wyniku stan równowagi chemicznej ulega zmianie. Wówczas początkowy stopień reakcji ξ_1 w stanie 0 może być inny, niż końcowy stopień reakcji ξ_2 także w stanie 0. W przypadkach tego rodzaju dwie wielkości nie opisują stanu w sposób kompletny, tak że dla pełnego opisu stanu trzeba do poprzednich parametrów dołączyć jeszcze tyle dodatkowych parametrów, ile niezależ-



Rys. 7. Pętla histerezy dla pręta sprężysto-idealnie plastycznego

nych reakcji może przebiegać w układzie. To samo można powiedzieć o module sprężystości podczas procesu odciążania. Na razie wykluczmy takie możliwości, a w p. 12 wykażemy, że w przypadku prętów metalowych powrót dokładnie do pierwotnego stanu po pełnym cyklu ogólnie rzecz biorąc nie jest możliwy.

Trzeba tu wyraźnie podkreślić, że pętla histerezy $0\ 1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 0$ nie reprezentuje cyklu odwracalnego, jako że odwrócenie kierunku obciążania od 0 do $1'$, jak to pokazano na rys. 7b, daje w efekcie inną pętlę, mianowicie $0\ 1'\ 2'\ 3'\ 4'\ 5'\ 0$. Wskazuje to na to, że procesy deformacji plastycznej $1\ 2$ i $4\ 5$ na rys. 7a oraz $1'\ 2'$ i $4'\ 5'$ na rys. 7b są nieodwracalne, gdyż odwracalne są pozostałe procesy.

Niezależnie jednak od tego można twierdzić, że całkowita praca

$$W = - \oint \sigma d\epsilon$$

dokładnie jest zrównoważona przez całkowitą ilość ciepła:

$$Q = \oint dQ,$$

o ile pozostaje w mocy założenie o powrocie układu dokładnie do tego samego stanu naturalnego 0 po pełnym cyklu. Jest to konsekwencją faktu, że pierwsza zasada termodynamiki stosuje się do procesów zarówno odwracalnych, jak i nieodwracalnych. Odwrotnie, jeśli doświadczenie potwierdza równość pracy i ciepła, to z tego wynika, że przy pełnym obiegu pętli histerezy energia wewnętrzna musi osiągać dokładnie pierwotną wartość.

Doświadczenie sugeruje dalej, że praca podczas deformacji plastycznej dąży do zrównoważenia odpowiedniej ilości ciepła przy idealnej plastyczności. Tak więc dla przejścia idealnie plastycznego, powiedzmy 1 2 na rys. 7a, możemy napisać:

$$\int_1^2 dQ = \int_1^2 dW,$$

tak że mamy:

$$(5.1) \quad dQ = dW = -\sigma d\varepsilon \text{ (dla idealnie plastycznej deformacji).}$$

Na podstawie pierwszej zasady termodynamiki ($du = dQ - dW$) wnioskujemy, że

$$(5.2) \quad du = 0 \text{ (dla deformacji plastycznej).}$$

Dochodzimy zatem do wniosku, że energia wewnętrzna pręta deformowanego plastycznie w sposób izotermiczny pozostaje stała. Oznacza to, że energia wewnętrzna pręta deformowanego plastycznie w zakresie płynięcia nie zależy zupełnie od wielkości deformacji plastycznej.

Poprzednie rozważania wykazały, że wzdłuż linii odpowiadających deformacji plastycznej (1 2, 4 5, 1' 2' oraz 4' 5') pozostają stałe następujące parametry:

$$\sigma = \sigma_y; T; u.$$

Z drugiej strony, odkształcenie ε może osiągać nieskończenie wiele wartości. Zwykle w związku z tym stwierdza się, że ta okoliczność eliminuje deformację plastyczną z przypadków, do których można stosować termodynamikę klasyczną, jako że równanie stanu

$$f(\sigma, \varepsilon, T) = 0$$

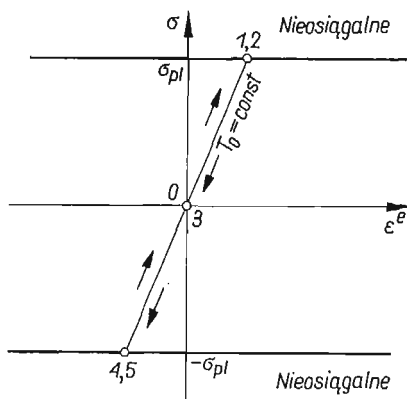
musi przedstawiać związek jednoznaczny. W wyniku dochodzi się więc do wniosku, że «nie istnieje» termiczne równanie stanu dla takich układów, gdyż poprzednie równanie jest oczywiście wieloznaczne, i że dla objęcia tego przypadku «trzeba dokonać odpowiedniego uogólnienia termodynamiki» [1]. Wniosek ten jest nieunikniony, ale tylko wówczas, gdy zakłada się, że całkowite odkształcenie ε stanowi prawdziwy parametr stanu.

W celu znalezienia wyjścia z sytuacji musimy odrzucić to niczym nieusprawiedliwione założenie bez względu na to, jak do jego przyjęcia skłaniałyby nas wyobrażenia intuicyjne. Fakt, że $dW = -\sigma d\varepsilon$ dla nieodwracalnego procesu plastycznego 1 2 i 4 5 powinien stanowić wskazówkę, że całkowite odkształcenie ε nie jest prawdziwym parametrem stanu.

Fakty doświadczalne interpretujemy w tym sensie, że stan pręta w zakresie deformacji plastycznej w dalszym ciągu opisują dwie wielkości niezależne. Wykazaliśmy poprzednio, że podczas każdego izotermicznego procesu deformacji plastycznej trzy parametry pozostają stałe. Wniosek jest oczywisty: *wszystkie parametry stanu pozostają stałe*. Innymi słowy, proces izotermicznej deformacji plastycznej przebiega przy niezmiennym stanie układu. Tak więc wszystkie punkty wzdłuż poziomej linii $\sigma = \text{const}$ ($\sigma \leq \sigma_y$) na izotermicznym wykresie naprężenie-odkształcenie są identyczne.

Do prawie tego samego wniosku doszedł P. W. BRIDGMAN [1], który wszystkim takim punktom przypisał tę samą wartość entropii. Sądził on jednak, że w ten sposób wprowadził «uogólnioną entropię», ponieważ milcząco przyjął założenie, iż całkowite odkształcenie jest parametrem stanu. Dokładniejsza analiza wskazuje jednakże, że żadne uogólnienie nie jest potrzebne.

Musimy zatem wyraźnie odróżniać wykres naprężenie-odkształcenie i wykres stanu. Wykres stanu dla układu przedstawionego na rys. 7 jest pokazany na rys. 8. Dla układów sprężystych różnicowanie takie oczywiście nie jest potrzebne.



Rys. 8. Wykres stanu dla układu przedstawionego na rys. 7

Dla określenia właściwego parametru odkształcenia wystarczy odciążyć układ od danego stanu deformacji plastycznej, powiedzmy od stanu 2 na rys. 7 wzdłuż linii 2 3. Zachodzący wówczas proces będzie odwracalny i praca w tym procesie będzie równa

$$dW^0 = -\sigma d\varepsilon^e,$$

gdzie ε^e musi być mierzone względem punktu 3 odpowiadającemu stanowi naturalnemu. Tak więc w dowolnym punkcie pośrednim, powiedzmy w punkcie a na rys. 7a, musimy odróżnić odkształcenie sprężyste ε^e , które jest parametrem stanu, i odkształcenie plastyczne ε^p (odkształcenie trwałe), które parametrem stanu nie jest. Jest rzeczą jasną, że

$$(5.3) \quad \varepsilon = \varepsilon^e + \varepsilon^p,$$

czyli że poprzednie argumenty wskazują na konieczność rozłożenia całkowitego odkształcenia na część sprężystą i część plastyczną (odkształcenia trwałe).

Musimy teraz poświęcić kilka uwag entropii. Ponieważ izotermiczna deformacja plastyczna pręta nie zmienia stanu pręta, w takim razie nie zmienia także jego entropii. Często stosuje się następującą argumentację [1]: rozważmy dwa dowolnie wybrane punkty A i D , jak to pokazano na rys. 9. Wszelka próba obliczenia różnicy odpowiadających im wartości entropii musi być bezowocna, gdyż aby tego dokonać, trzeba je połączyć linią odpowiadającą odwracalnemu przejściu od jednego stanu do drugiego. Rzecz oczywista, że nie można znaleźć żadnej takiej linii łączącej dwa takie «stany». W konsekwencji nie można tu zastosować równania (2.16), gdyż dQ^0 nie daje się określić ze względów zasadniczych. Rozumowanie tego rodzaju skłoniło P. W. BRIDGMANA [1] do napisania: «Mamy tu do czynienia z podwójnym problemem — problemem rozszerzenia formalnego schematu tak, aby był on w stanie objąć nowe sytuacje, i problemem eksperymentalnym polegającym na rozstrzygnięciu, które fakty nie mieszczą się w granicach stosowalności starego schematu, a które obejmuje schemat rozszerzony». Jak już wspominaliśmy, dla wykazania, że stany

A i D są identyczne, zachodzi konieczność dokonania jedynie zmian formalnych. Jest rzeczą jasną, jak to wykazano wyżej, że stany B i C są identyczne. Ponieważ dalej $s_B = s_C$ i

$$s_B - s_A = s_C - s_D,$$

więc także mamy:

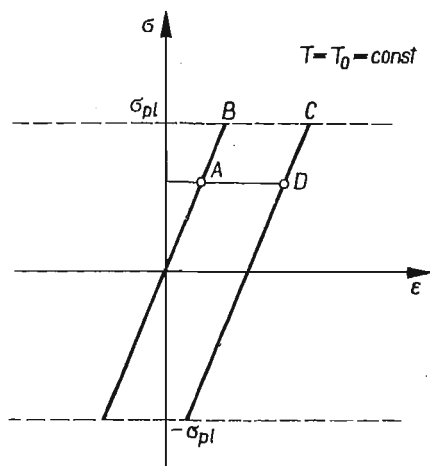
$$s_A = s_D.$$

Nie ma więc żadnej potrzeby szukania procesu odwracalnego łączącego odpowiednie punkty, gdyż różnica całkowitych odkształceń odpowiadającym «stanom» A i D nie stanowi różnicy stanów.

Odwracając argumentację możemy natomiast stwierdzić, że

$$dQ^0 = 0 \quad \text{przy} \quad \sigma = \text{const} \text{ i } T = \text{const}.$$

To jest właśnie wielkość, którą P. W. BRIDGMAN nazwał «termodynamiczną ilością ciepła» dla odróżnienia od «empirycznej ilości ciepła» — ilości ciepła w procesie nieodwracalnym w naszej obecnej terminologii. P. W. BRIDGMAN dochodzi do poprawnego wniosku, że



Rys. 9. Obliczenie entropii

«termodynamiczna» ilość ciepła w fikcyjnym procesie przy $\sigma = \text{const}$ i $T = \text{const}$ jest równa zeru. W ten sam sposób znikają też trudności związane z «morzem nieodwracalności» P. W. BRIDGMANA; wystąpią one ponownie, ale w innej postaci w p. 12. Wrażenie «morza nieodwracalności» odnosi się przy okazji rozpatrywania procesu nieodwracalnego (takiego jak tarcie), przebiegającego izotermicznie przy niezmiennym w zasadzie stanie układu.

Akceptując powyższe wnioski dochodzimy do stwierdzenia, że podstawowe równanie stanu dla naszego układu jest identyczne z równaniem (2.21), ale pod warunkiem, że w równaniu tym od całkowitego odkształcenia ϵ odejmiemy się odkształcenie trwałe ϵ^p , albo że ϵ zastąpi się przez ϵ^e . Tak więc dla układów poddanych deformacji plastycznej mamy

$$u(s, \epsilon) = \frac{1}{2} E (\epsilon^e)^2 + \alpha E \epsilon^e T_0 + c_e T_0 \left[\frac{\exp(s/c_e)}{\exp(\alpha E \epsilon^e / c_e)} - 1 \right].$$

Ponieważ wszystkie własności można określić na podstawie tego równania, więc dla rozważanego tu przypadku pozostają w mocy wszystkie równania punktów 2 i 3, jeśli zamieni się w nich ε na ε^e . Ogólnie rzecz biorąc, jeśli φ oznacza którykolwiek z potencjałów termodynamicznych u, s, h, f lub g , to możemy napisać:

$$(5.5) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon^p} = 0, \text{ ale ogólnie rzecz biorąc } \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon^e} = \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} \neq 0,$$

gdzie różniczkowanie odbywa się przy ustalonym drugim parametrze. Zauważmy również, że

$$(5.6) \quad dW^0 = -\sigma d\varepsilon^e \text{ (zakres sprężystości),}$$

podczas gdy

$$(5.7) \quad dW = -(\sigma d\varepsilon^p + \sigma d\varepsilon^e) \text{ (zakres plastyczności),}$$

przy czym

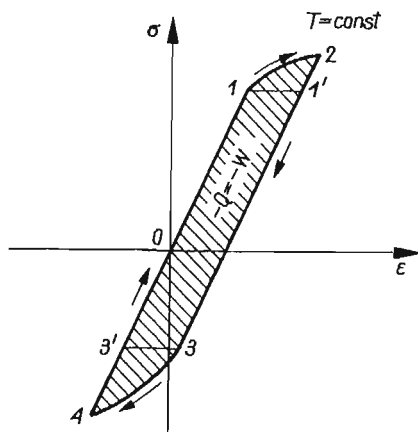
$$(5.8) \quad dQ = -\sigma d\varepsilon^p$$

oznacza ilość ciepła dysypowanego.

Odształcenie sprężyste można zawsze określić zakładając odciążenie układu. Nie można zapominać, że jakakolwiek teoria zakładająca, że energia u , entropia s (lub funkcja Helmholtza f , albo którykolwiek inny potencjał termodynamiczny) zależy od całkowitego odkształcenia ε lub od odkształcenia plastycznego ε^p , nie może prowadzić do rezultatów zgodnych z wynikami doświadczeń.

6. Odkształcenia związane ze wzmocnieniem materiału

Rozszerzenie naszych idei na przypadek materiałów ze wzmocnieniem można przeprowadzić na dwu poziomach przybliżenia. W pierwszym przybliżeniu będziemy w dalszym ciągu pomijać zmiany przekroju poprzecznego i inne efekty trójwymiarowe. W drugim



Rys. 10. Histereza dla materiału ze wzmocnieniem

przybliżeniu, które przedstawimy w p. 12, proponujemy teorię obszarów (domen) sprężysto-plastycznych i weźmiemy pod uwagę owe efekty trójwymiarowe nawet w przypadku cienkiego pręta poddanego jednoosiowemu obciążeniu.

Wykres na rys. 10 przedstawia idealizowaną pętlę histerezy z odcinkami 4 1 i 2 3, odpowiadającymi procesom odwracalnym i odcinkami 1 2 i 3 4, odpowiadającymi nieodwracalnym procesom wzmocnienia. Przyjmujemy, że pętla histerezy może być zamknięta i że pręt powraca po pełnym cyklu do pierwotnego swego stanu naturalnego 0. Zdajemy sobie jednak sprawę z tego, że wiele eksperymentów wskazuje, iż układ nie powraca po pełnym cyklu do początkowego stanu naturalnego 0 i zagadnieniem tym zajmiemy się później. W pierwszym przybliżeniu przyjmujemy, że taka sytuacja jest możliwa, akceptując tym samym zwykle milcząco przyjmowaną w termodynamice zasadę, która stwierdza, iż każdy układ może być doprowadzony do dowolnego ustalonego stanu równowagi za pomocą odpowiedniego ciągu procesów (odwracalnych lub nie).

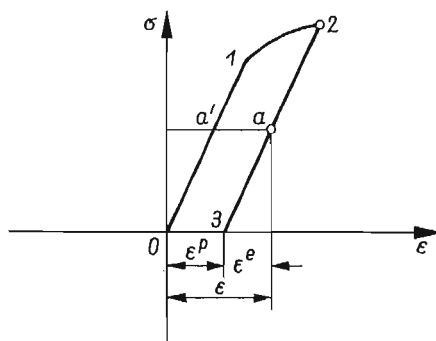
W celu określenia parametru naprężenia opisującego stan termodynamiczny użyjemy jako kryterium wyrażenia na pracę w odwracalnym procesie odciążenia zakładając, że stałe materiałowe, w tym także moduł Younga, mają pierwotne wartości. Wnioskujemy, że odkształcenie sprężyste

$$(6.1) \quad \varepsilon^e = \frac{\sigma}{E},$$

przy czym

$$(6.2) \quad \varepsilon = \varepsilon^p + \varepsilon^e$$

wciąż odgrywa rolę parametru stanu. Metoda określenia ε^e jest przedstawiona na rys. 11, który pod tym względem jest podobny do rys. 7 z tą tylko różnicą, że naprężenia, przy których następuje plastyczne płynięcie, są zmienne; odpowiednia zależność jest przy tym dana empirycznie.



Rys. 11. Naprężenie sprężyste

Ponieważ dla dwu stanów charakteryzujących się tym samym naprężeniem (a i a' na rys. 11) co najmniej trzy parametry stanu σ , ε^e i T mają te same wartości, więc wnioskujemy stąd, że dwa takie stany są identyczne. Wskazuje to na fakt, że dwa kolejne po sobie następujące procesy: nieodwracalny proces 1 2 i odwracalny proces 2 1' stanowią nieodwracalny cykl izotermiczny.

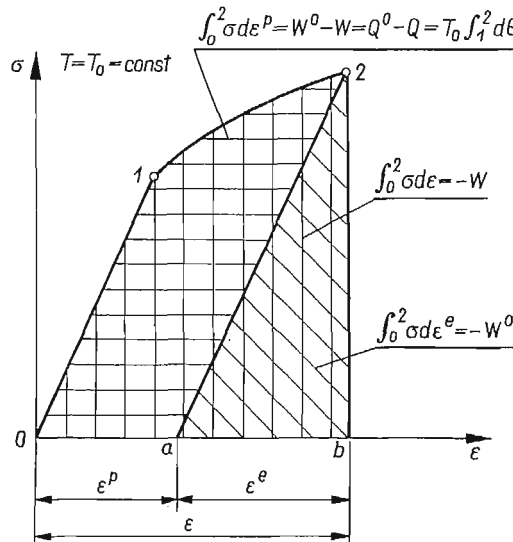
Dla rozważanego przypadku zachodzi swą słuszność termiczne równanie stanu oraz wyrażenia dla energii wewnętrznej, entropii, pracy w procesie odwracalnym i ilości ciepła, które odnoszą się do przypadku pręta sprężystego, z tym tylko, że należy w nich zamiast ε

podstawić ϵ^e . Podobnie zachowują ważność równania (5.4)–(5.7). Wykres stanu jest identyczny z przedstawionym poprzednio na rys. 8 (lub 1 i 2) z tym jednak, że teraz izotermy są ograniczone przez naprężenia zrywające σ_r , a nie przez granicę plastyczności σ_{p1} jak dla układu sprężysto-idealnie plastycznego.

Wyrażenia dla pracy i ciepła dysypowanego — równania (5.6)–(5.8) — można przedstawić jako pola powierzchni na wykresie naprężenie-odkształcenie w przypadku procesów izotermicznych; przedstawia je rys. 12. Pole 0 1 2 b reprezentuje aktualną pracę wykonaną w układzie

$$\int_0^2 \sigma d\epsilon = -W,$$

podczas gdy pole a 2 b pracę wykonaną w układzie w procesie odwracalnym. Różnica — pole 0 1 2 a jest proporcjonalna do energii dysypowanej podczas procesu (por. równanie w p. 10); nie jest ona równa ani ilości ciepła Q^0 wymienionej w sposób odwracalny, ani aktualnie wymienionej ilości ciepła Q , ale ich różnicy. Kiedy po pełnym cyklu od stanu początkowego układ po odciążeniu powraca do stanu a, wówczas pole 0 1 2 a staje się równe energii dysypowanej podczas cyklu, to znaczy ciepłu oddanemu otoczeniu. Ilość oddanego ciepła jest wtedy równa całkowitej wykonanej pracy.



Rys. 12. Geometryczna interpretacja całek na izotermicznym wykresie naprężenie-odkształcenie

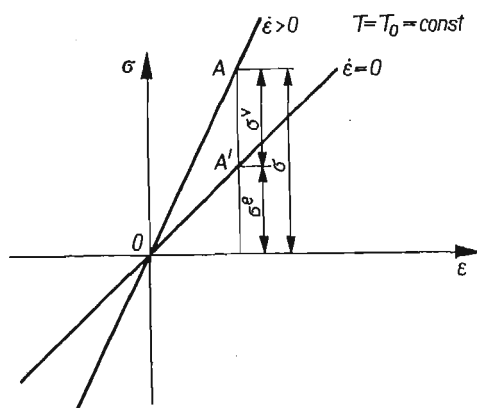
Rysunek 5 przedstawia prostą analogię mechaniczną pręta odkształcanego plastycznie. Przypadek $N = \text{const}$ odpowiada przypadkowi idealnej plastyczności, podczas gdy przypadek ze wzrastającym N powyższemu uproszczonemu przypadkowi wzmocnienia.

7. Materiał lepkosprężysty

Zajmiemy się teraz możliwie najprostszym materiałem lepkosprężystym, mianowicie takim, który spełnia prawo Hocke'a przy dowolnie danej szybkości odkształcenia $\dot{\epsilon}$. Uwzględniając, że szybkość odkształcenia ma wpływ na związek między odkształceniem

i naprężeniem, przyjmiemy, że efekty bezwładnościowe można pominąć. Izotermiczny wykres naprężenie-odkształcenie dla takiego materiału przedstawiony jest na rys. 13; szybkość odkształcenia $\dot{\epsilon}$ występuje tu w roli dodatkowego parametru. Pierwszą nasuwającą się myślą jest, że stan układu, na przykład w punkcie A , opisują w sposób zupełny trzy spośród czterech zmiennych: σ , ϵ , T i $\dot{\epsilon}$. Innymi słowy «naturalne» wydaje się dołączenie szybkości odkształcenia jako dodatkowego parametru i przyjęcie w związku z tym, że stan określają nie dwie, lecz trzy niezależne wielkości. Słuszności tego przypuszczenia nie można rozstrzygnąć przez odwołanie się do jakiejś zasady; poprawną odpowiedź może dać tylko interpretacja faktów doświadczalnych.

Na podstawie danych doświadczalnych przyjmujemy, że odwracalne są tylko procesy przebiegające przy $\dot{\epsilon} = 0$; wszystkie inne są natomiast nieodwracalne. Fakt ten, jak to



Rys. 13. Materiał lepko-sprężysty

zaraz zobaczymy, wyklucza możliwość, że $\dot{\epsilon}$ reprezentuje prawdziwy parametr stanu, i prowadzi do wniosku, że takie wielkości, jak entropia i energia wewnętrzna lub jakikolwiek inny potencjał termodynamiczny muszą być niezależne od $\dot{\epsilon}$.

Gdyby $\dot{\epsilon}$ było prawdziwym parametrem stanu i gdyby termiczne równanie stanu miało postać

$$(7.1) \quad f(\sigma, \epsilon, \dot{\epsilon}, T) = 0,$$

wówczas możliwe byłoby przeprowadzenie procesu odwracalnego, to znaczy procesu, podczas którego układ przechodziłby przez ciąg stanów równowagi przy dodatkowym warunku $\dot{\epsilon} = \text{const}$. Wspomnieliśmy już, że jest to możliwe tylko wówczas, gdy $\dot{\epsilon} = 0$. A ten właśnie fakt wyklucza $\dot{\epsilon}$ jako zmienną z równania (7.1).

Szybkość, z jaką jest wykonywana praca (w sposób nieodwracalny) przy $\dot{\epsilon} > 0$, jest równa

$$(7.2) \quad dW/dt = -\sigma\dot{\epsilon},$$

co wskazuje na to, że σ może nie mieć charakteru parametru stanu. Równanie (7.2) można także przepisać w postaci

$$(7.3) \quad dW = -\sigma d\epsilon,$$

tak że praca w procesie odwracalnym przy $\dot{\varepsilon} = 0$, jest równa

$$(7.4) \quad dW = -\sigma^e d\varepsilon,$$

gdzie $\sigma^e < \sigma$. Równanie powyższe identyfikuje σ^e jako prawdziwy parametr stanu. W takim razie naprężenie musi być rozłożone na «odwracalną» część sprężystą σ^e i część lepka σ^v :

$$(7.5) \quad \sigma = \sigma^e + \sigma^v$$

jak to sugeruje rys. 13. W konsekwencji, z punktu widzenia termodynamiki stany A i A' na wykresie są identyczne. W celu obliczenia energii wewnętrznej u lub entropii s w punkcie A nie konieczne trzeba łączyć A i, powiedzmy, punkt reprezentujący stan naturalny linią odpowiadającą procesowi odwracalnemu od jednego stanu do drugiego; zamiast punktu A można równie dobrze posłużyć się punktem A' .

Jest teraz rzeczą jasną, że dla rozpatrywanego przypadku pozostają słuszne wszystkie równania dla układu sprężystego. W szczególności niezmienione pozostaje równanie podstawowe (2.21), ale we wszystkich pozostałych równaniach trzeba σ zastąpić przez σ^e . Na przykład, zamiast dobrze znanego równania

$$(7.6) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial \varepsilon} \right)_s = \sigma$$

dla układu sprężystego, które wynika bezpośrednio z zależności

$$du = Tds + \sigma d\varepsilon,$$

musimy napisać

$$(7.7) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial \varepsilon} \right)_s = \sigma^e.$$

Podobnie przy przeprowadzaniu transformacji Legendre'a równania podstawowego (2.21) nie wolno zapominać, że dla materiału lepkosprężystego

$$(7.8) \quad h(s, \sigma^e) = u - \sigma^e \varepsilon, \quad f(T, \varepsilon) = u - Ts, \quad g(T, \sigma^e) = u - \sigma^e \varepsilon - Ts$$

i że

$$(7.9) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma^v} \equiv 0, \quad \text{ale że na ogół } \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma} = \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma^e} \neq 0$$

dla każdego potencjału termodynamicznego φ (różniczkowanie przeprowadza się przy ustalonych innych zmiennych).

Przedstawiona obecnie sytuacja jest analogiczna do sytuacji w przypadku cieczy lepkiej, dyskutowanej krótko w związku z rys. 6. W tym ostatnim przypadku nie było mowy o tym, że moment M lub prędkość kątowna ω powinny wejść do równania stanu. Innymi słowy: ponieważ moment M jest całką z naprężenia ścinającego τ w cieczy lepkiej, prędkość zaś kątowna ω jest proporcjonalna do gradientu prędkości w warstwie, nikt nie zaproponował, aby którąkolwiek z tych dwu wielkości wstawić do równania stanu cieczy lepkiej. W równaniu stanu zachowuje się jedynie ciśnienie, to znaczy jedna trzecia śladu pełnego tensora naprężenia i objętość, to znaczy jedna trzecia całki po czasie ze śladu tensora szybkości odkształcenia.

W przypadku lepkosprężystym proces przebiegający przy $\dot{\varepsilon} > 0$ jest nieodwracalny i entropia produkuje się z szybkością

$$(7.10) \quad T \frac{d\theta}{dt} = \sigma^v \dot{\varepsilon}$$

zupełnie analogicznie jak w przypadku cieczy lepkiej. W procesie izotermicznym kompensacyjny strumień ciepła zapewnia utrzymanie stałej wartości entropii, to znaczy wartości odpowiadającej temu samemu odkształceniu, ale przy równej zeru szybkości odkształcenia.

Dalsza różnica między materiałem lepkosprężystym i materiałem plastycznym polega na tym, że teraz trzeba rozważać procesy przebiegające ze skończonymi prędkościami, podczas gdy poprzednio dopuszczalne były jedynie procesy quasi-statyczne. Możliwość wykorzystywania w dalszym ciągu równań klasycznej termodynamiki opiera się na hipotezie, w myśl której w każdej chwili procesy przebiegające ze skończonymi prędkościami można traktować jako procesy quasi-statyczne. Warto tu zauważyć, że na tej hipotezie bazuje cała mechanika płynów.

8. Pełzanie i relaksacja

Rozważania prowadzone w poprzednich punktach mogą sugerować, że termiczne równanie stanu materiału, w którym przebiegać mogą procesy pełzania i relaksacji, powinno mieć również postać:

$$(8.1) \quad f(\varepsilon, \sigma, T) = 0.$$

Jednakże jest to oczywiście niemożliwe, jako że w procesie pełzania zmienia się odkształcenie, podczas gdy $\sigma = \text{const}$ i $T = \text{const}$, natomiast w procesie relaksacji zmienia się σ , podczas gdy $\varepsilon = \text{const}$ i $T = \text{const}$. Musimy oczywiście dojść do wniosku, że równanie (8.1) powinno zawierać co najmniej jeszcze jedną zmienną ξ , której zmiana skompensuje zmianę σ lub ε zależnie od przypadku. W konsekwencji termiczne równanie stanu musi przyjąć postać:

$$(8.2) \quad f(\varepsilon, \sigma, T, \xi_i) = 0,$$

gdzie symbol ξ_i oznacza tyle zmiennych ξ , ile nakazuje przyjąć doświadczenie w każdym przypadku.

Interpretujemy tu wyniki doświadczeń w taki sposób, że zakładamy, iż zmienna lub zmienne ξ są tej samej natury, co i stopień reakcji chemicznej. Włączenie takich zmiennych do równania stanu przedstawia ciągłą aproksymację, która daje możliwość uwzględnienia przemian chemicznych czy dyfuzji, jeśli takie mogą wystąpić w układzie w stanie zahamowanej równowagi chemicznej.

Ten punkt widzenia przyjęty jest w pracy J. MEIXNERA na temat zjawisk relaksacji [2, 3], a także w monografii S. R. DE GROOTA i P. MAZURA [4] w związku z opisem relaksacji sprężystej. Praca J. MEIXNERA [2] zawiera szczególnie prosty opis relaksacji w przecie poddanym działaniu jednoosiowego naprężenia. Teoria jest oparta na rozwinięciu na szereg Taylora funkcji Helmholtza (co do której zakłada się, że zależy od jednego tylko parametru wewnętrznego ξ) w pobliżu stanu równowagi chemicznej, dla którego przyjmuje się $\xi = 0$.

Ograniczając się do procesów izotermicznych można równanie podstawowe napisać w postaci:

$$(8.3) \quad f(\varepsilon, \xi) = f(0, 0) + \frac{1}{2} E_{\infty} \varepsilon^2 + b \varepsilon \xi + \frac{1}{2} c \xi^2;$$

różniczka f ma wtedy postać:

$$(8.4) \quad df = \sigma d\varepsilon - \mathcal{A} d\xi,$$

gdzie \mathcal{A} jest powinowactwem sprzężonym z ξ .

Z relacji przyjętej dla funkcji Helmholtza wynika, że

$$(8.5) \quad \sigma = \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right)_{\xi} = E_{\infty} \varepsilon + b \xi$$

oraz

$$(8.6) \quad -\mathcal{A} = \left(\frac{\partial f}{\partial \xi} \right)_{\varepsilon} = b \varepsilon + c \xi.$$

Podczas procesu odwracalnego $\mathcal{A} = 0$ i mamy:

$$\sigma = \left(E_{\infty} - \frac{b^2}{c} \right) \varepsilon,$$

co wskazuje, że moduł Younga jest dany wzorem:

$$(8.7) \quad E = E_{\infty} - \frac{b^2}{c} < E_{\infty}.$$

Postulując liniowy związek między powinowactwem \mathcal{A} i uogólnionym strumieniem $d\xi/dt$, to znaczy zakładając

$$(8.8) \quad \mathcal{A} = C \frac{d\xi}{dt},$$

można wyprowadzić tak zwane dynamiczne równanie stanu⁽⁶⁾

$$(8.9) \quad \sigma + \tau_{\varepsilon} \dot{\sigma} = E(\varepsilon + \tau_{\sigma} \dot{\varepsilon}),$$

gdzie

$$(8.10) \quad \tau_{\varepsilon} = \frac{C}{c} \quad \text{i} \quad \tau_{\sigma} = \frac{C}{c} \frac{E_{\infty}}{E}.$$

Rozwiązanie ogólne równania (8.9) można napisać w postaci

$$(8.11) \quad \sigma(t) = E_{\infty} \varepsilon(t) - \frac{E_{\infty} - E}{\tau_{\varepsilon}} \int_0^{\infty} e^{-u/\tau_{\varepsilon}} \varepsilon(t-u) du,$$

gdzie pominięto addytywny, zanikający człon $\text{const} \times \exp(-t/\tau_{\varepsilon})$.

Interpretacja tego równania prowadzi często do pewnych nieporozumień. Jak widać, równanie to opisuje proces termodynamiczny będący wynikiem «przyłożenia» zmiennego

⁽⁶⁾ Użycie tu określenia «równanie stanu» jest nieusprawiedliwione, gdyż równanie to zawiera wielkości, które nie są prawdziwymi parametrami stanu.

odkształcenia $\varepsilon(t)$ do końców pręta. Jeśli z wyrażenia dla $\varepsilon(t)$ i $\sigma(t)$ wyeliminujemy parametr t , to powinniśmy otrzymać pewną reprezentację tego procesu na płaszczyźnie naprężenie-odkształcenie; w tej reprezentacji procesu parametr wewnętrzny ξ nie jest stały, ale zmienia się od punktu do punktu, jak tego żąda równanie (8.5). Tak więc związek tego typu nie może stanowić równania stanu; wszystkie równania stanu dla izotermicznie «zamrożonej» równowagi wewnętrznej są zawarte w równaniu (8.3). Nie jest więc rzeczą zaskakującą, że szczegóły procesu zależą od wszystkich «obecnych» i «przeszłych» wartości funkcji $\varepsilon(t)$ opisującej zależność odkształcenia od czasu («historii» odkształceń na brzegu). To nie usprawiedliwia stwierdzenia interpretowanego często bardzo szeroko, że rozważany układ jest obdarzony «pamięcią» (zanikającą lub jakąś inną) i że jego aktualny stan zależy od całej historii układu. Ilekroć rozpatruje się proces termodynamiczny, tylekroć stwierdza się, że wszystkie parametry stanu są funkcjami czasu i że ich wartości w jakiejś szczególnej chwili zależą od wszystkich wartości wszystkich parametrów w danej chwili i w przeszłości. To jednak nie oznacza, że czas musi występować w sposób jawny w równaniach stanu, stanowiących przecież związki między parametrami stanu w danej chwili. Odwrotnie, jeśli do opisu przyjęte są poprawne niezależne parametry stanu, czas musi zniknąć z każdego prawdziwego równania stanu.

Obecność parametru wewnętrznego ξ w poprzednich rozważaniach sugeruje wyraźnie, że teoria materiałów lepkosprężystych, potraktowana opisowo w poprzednim punkcie, może być zbudowana na założeniu istnienia wewnętrznych zmiennych układu. Ten punkt widzenia jest szczególnie wyraźnie przyjęty w licznych pracach J. MEIXNERA [3].

9. Schemat ogólny

Rozszerzenie powyższych rozważań na ośrodki ciągłe w przypadku materiałów sprężystych okazuje się proste i nie budzące wątpliwości. W bardziej skomplikowanych przypadkach różni autorzy stosują różne podejścia; w związku z tym przed przystąpieniem do zbadania zjawiska wzmocnienia w ramach teorii obszarów (domen) sprężysto-plastycznych nie od rzeczy będzie rozpatrzenie pewnych ogólnych zasad analizy.

Autor jest przekonany, że dla skonstruowania termodynamicznego opisu układów ciągłych trzeba zaakceptować *zasadę* stanu lokalnego [5]. Zasada ta zapewnia, że wszystkie związki między wielkościami termodynamicznymi, które są słuszne dla układów jednorodnych, pozostają w mocy w każdym punkcie w przestrzeni i w każdej chwili czasu, nawet jeśli procesy przebiegają ze skończonymi prędkościami. Osiągnięcia teorii sprężystości i mechaniki płynów są zbudowane właśnie na tej zasadzie. Zgodność między tymi teoriami i doświadczeniem sugeruje, że zasadę stanu lokalnego można bez żadnych zastrzeżeń przyjąć także jako podstawowe założenie teorii mających opisać niesprężyste zachowanie się materiałów. Kwestii czy zasadzie tej można nadać charakter uniwersalnej zasady termodynamiki ośrodków ciągłych nie ma potrzeby tu dyskutować.

W każdej chwili czasu t układ ciągły znajduje się w określonym stanie, który charakteryzują rozkłady przestrzenne jego (prawdziwych) parametrów termodynamicznych φ_i . Stan jest zatem określony przez n pól $\varphi_i(\mathbf{x}, t)$ gdzie \mathbf{x} jest wektorem położenia, zaś n oznacza liczbę niezależnych wielkości termodynamicznych odpowiedniego układu jednorodnego. Czas t odgrywa rolę parametru. Kiedy czas zmienia się, wówczas mówimy, że w układzie

przebiega proces. Jeśli ψ jest dowolną wielkością zależną, wówczas istnieje jednoznaczne równanie stanu:

$$(9.1) \quad \psi(\mathbf{x}, t) = F[\varphi_1(\mathbf{x}, t), \dots, \varphi_n(\mathbf{x}, t)],$$

które jest spełnione w każdym punkcie \mathbf{x} i w każdej chwili czasu t . Funkcja F nie może zależeć jawnie ani od wektora położenia \mathbf{x} , ani od czasu t .

Wygodne okaże się dokonanie przeglądu tych równań termodynamiki, które muszą być w zwarty sposób uogólnione dla układów trójwymiarowych⁽⁷⁾. We wszystkich dyskutowanych poprzednio przykładach analiza faktów doświadczalnych dostarcza nam wyrażań dla pracy całkowitej dW i pracy w procesie odwracalnym dW^0 . Pozwala to napisać pierwszą zasadę termodynamiki w dwu postaciach. Rozważając elementarną quasi-statyczną zmianę stanu między dwoma sąsiednimi stanami możemy dla procesu odwracalnego napisać:

$$(9.2) \quad dU = dQ^0 - dW^0$$

i osobno dla procesu nieodwracalnego:

$$(9.3) \quad dU = dQ - dW.$$

W równaniach tych U przedstawia całkę wziętą po objętości V układu przy $t = \text{const}$; dU reprezentuje w takim razie zmianę tej wielkości w ciągu czasu dt . Wielkości dQ , dW , dQ^0 i dW^0 są liczone jako całki ze strumienia ciepła i ze strumienia pracy odpowiednio po powierzchni Σ układu, oczywiście przy założeniu, że na układ nie działają pola elektryczne, magnetyczne czy grawitacyjne; strumienie te można przy tym opisać za pomocą odpowiednich pól wektorowych.

Równanie (9.3) stanowi równanie energii dla procesu w układzie. U jest tu jedynie funkcją prawdziwych parametrów termodynamicznych układu⁽⁸⁾. Wyrażenia dla dQ i dW mogą jednak zawierać wielkości, które nie muszą być wielkościami termodynamicznymi. Równanie (9.2) może natomiast zawierać tylko wielkości termodynamiczne. W różnych zmodyfikowanych postaciach równanie (9.2) jest znane jako równanie Gibbsa, szczególnie wówczas, gdy przyjmuje się w nim $dQ^0 = TdS$ i podstawia się odpowiednie wyrażenie na dW^0 . Na przykład dla układu w stanie zahamowanej równowagi chemicznej, w którym przebiega pojedyncza reakcja chemiczna, równanie (9.2) zakłada się w dobrze znanej postaci:

$$(9.4) \quad dU = TdS - PdV - \mathcal{A}d\xi,$$

gdzie \mathcal{A} jest powinowactwem chemicznym, ξ zaś stopniem reakcji. ξ jest tu parametrem stanu, tak że $U = U(S, V, \xi)$. Oczywiście w tym przypadku

$$dW^0 = PdV + \mathcal{A}d\xi$$

i, jak łatwo się przekonać, PdV przedstawia wyrażenie dla pracy całkowitej, a nie dla pracy wykonanej w sposób odwracalny, poza przypadkiem gdy $\xi = \text{const}$ lub $\mathcal{A} = 0$. W przypadku układu ciągłego S musi być liczone jako całka objętościowa i dS przedstawia wtedy zmianę tej całki w ciągu czasu dt .

⁽⁷⁾ Szerszą dyskusję można znaleźć w [5], rozdział 13.

⁽⁸⁾ W wielu pracach energię wewnętrzną przyjmuje się często błędnie jako funkcję wszystkich parametrów występujących w danym problemie.

Porównując równania (9.2) i (9.3) otrzymujemy:

$$(9.5) \quad dQ^0 - dQ = dW^0 - dW,$$

co wyraża sobą niezależność zmiany energii wewnętrznej od procesu. Pozwala to napisać wyrażenie dla entropii

$$dS = dQ^0/T$$

w postaci

$$(9.6) \quad dS - \frac{dQ}{T} = \frac{dW^0 - dW}{T}.$$

Równanie to wyraża fakt, że różnica między zmianą entropii układu dS i tą jej częścią, która jest związana z wymianą ciepła w procesie nieodwracalnym, wyrażającą się przez strumień entropii, jest równa wielkości

$$(9.7) \quad d\theta = \frac{dW^0 - dW}{T},$$

którą można interpretować jako ilość entropii generowaną przez proces nieodwracalny w ciągu czasu dt . Nierówność Clausiusa żąda, aby dla procesu nieodwracalnego

$$d\theta > 0 \quad \text{oraz} \quad \frac{dW^0 - dW}{T} > 0,$$

czyli aby obydwie powyższe wielkości były dodatnio określone. Równanie (9.6) można przekształcić do postaci

$$(9.8) \quad dQ = TdS - Td\theta.$$

Ma mocy (9.3) równanie to jest równoważne następującemu:

$$(9.10) \quad dU = TdS - dW - Td\theta,$$

co stanowi inną postać równania Gibbsa. Z porównania powyższego równania z (9.4) widać, że dla układu chemicznego

$$dW = PdV, \quad d\theta = \frac{\mathcal{E}l}{T} d\xi \quad \text{oraz} \quad dW^0 - dW = \mathcal{A}d\xi.$$

Kiedy znane są już wyrażenia dla pracy wykonanej w sposób odwracalny i nieodwracalny, nie ma potrzeby uogólniania równania Gibbsa na przypadek trójwymiarowy⁽⁹⁾; wyrażenie dla produkcji entropii można bowiem napisać od razu — jest to równanie (9.7). Wyrażenie dla wydajności źródła entropii $d\theta/dt$ na jednostkę objętości (lub masy) i jednostkę czasu będzie miało szczególnie prostą matematycznie postać. W poprzednich przykładach wykazaliśmy, że obydwa wyrażenia dla pracy mają postać:

$$dW^0 = X^0 dy^0 \quad \text{oraz} \quad dW = X dy,$$

gdzie X i X^0 są wielkościami intensywnymi, y i y^0 zaś wielkościami ekstensywnymi⁽¹⁰⁾. Przy tej formie zapisu wyrażen dla pracy wiadomo, że tylko X^0 i y^0 są parametrami stanu. Tak więc

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{X^0 dy^0/dt - X dy/dt}{T},$$

⁽⁹⁾ Ze względu na występowanie w tym równaniu T równanie musi być najpierw napisane dla objętości elementarnej i dopiero potem scałkowane.

⁽¹⁰⁾ W ogólniejszym przypadku może wystąpić suma takich wyrażen, dla prostoty pomijamy tu znak sumowania.

to znaczy wydajność źródła entropii wyraża się przez iloczyny uogólnionych sił X i X^0 przez uogólnione strumienie y i y^0 . Wyniki doświadczalne odnoszące się do układów prostych, zawarte w równaniach stanu — na przykład w podstawowym równaniu stanu — dostarczają jedynie informacji o związku między X^0 i y^0 . Relację między X i y trzeba określić w oparciu o doświadczenia innego charakteru.

10. Równania konstytutywne

Poprzednie uwagi prowadzą do ważnej interpretacji równań konstytutywnych. Ponieważ naprężenie i odkształcenie mogą występować jako wielkości termodynamiczne oraz jako wielkości występujące w wyrażeniu dla całkowitej pracy dW w procesie nieodwracalnym, więc relacje między nimi mogą wynikać z dwu niezwiązanych ze sobą zespołów danych doświadczalnych: tych, które prowadzą do równania stanu, i tych, które określają związki między siłami i strumieniami w procesie nieodwracalnym. Dla wyraźnego odróżnienia tych parametrów, które występują w wyrażeniach dla energii, entropii i pozostałych potencjałów termodynamicznych, i tych, które do tych wyrażań nie wchodzi — najlepiej jest obie te grupy danych doświadczalnych interpretować osobno. W równania ruchu (równania Cauchy'ego) wchodzi pełna relacja konstytutywna; w przeciwieństwie do tego wypisując równanie energii trzeba zwrócić baczną uwagę, aby człon dU zawierał tylko te parametry, które są określone przez równanie stanu; w wyrażeniu dla pracy całkowitej występują ponownie wszystkie człony relacji.

Na przykład dla układu lepkosprężystego

$$(10.1) \quad \frac{d\theta}{dt} = \frac{\sigma^v \dot{\epsilon}}{T}$$

i możemy założyć liniową relację między σ^v i $\dot{\epsilon}$:

$$(10.2) \quad \sigma^v = \mu \dot{\epsilon},$$

gdzie μ odgrywa rolę współczynnika lepkości. W układzie mamy oczywiście zawsze do czynienia z dodatkowym rozkładem źródeł entropii, związanym z przewodnictwem cieplnym. Zasada Curie⁽¹¹⁾ pozwala jednak stwierdzić, że te dwa rodzaje źródeł entropii w ośrodku izotropowym nie wpływają na siebie nawzajem, tak że to ostatnie możemy dla prostoty pominąć. Dochodzimy w takim razie do wniosku, że kompletne równanie konstytutywne ma dla naszego układu postać:

$$(10.3) \quad \sigma = \epsilon E - \alpha E(T - T_0) + \mu \dot{\epsilon}.$$

Jednakże

$$(10.4) \quad u = \frac{1}{2} E \epsilon^2 + \alpha E \epsilon T_0 + c_e (T - T_0) = \\ = \frac{1}{2} E \left[\frac{\sigma^e}{E} + \alpha (T - T_0) \right]^2 + \alpha \sigma^e T_0 + \alpha^2 E T_0 (T - T_0) + c_e (T - T_0)$$

oraz

$$(10.5) \quad s = \alpha E \epsilon + c_e \ln(T/T_0) = \alpha \sigma^e + \alpha^2 E (T - T_0) + c_e \ln(T/T_0).$$

⁽¹¹⁾ Por. [4], str. 57.

11. Relacje Onsagera

Przypominamy, że macierz współczynników fenomenologicznych jest konsekwencją zapisu związków między uogólnionymi siłami i uogólnionymi strumieniami w oparciu o wyrażenie dla produkcji entropii. Twierdzenie Onsagera orzeka, że macierz ta musi być symetryczna⁽¹²⁾. W tym ujęciu⁽¹³⁾ rozważa się małe odchylenia od stanu równowagi; jest więc rzeczą jasną, że jesteśmy zupełnie usprawiedliwieni mówiąc, iż dany strumień jest wywołany przez daną siłę, jeśli obydwie wielkości znikają jednocześnie. Jest również jasne, że w tym ujęciu te strumienie, które występują w ogólnym wyrażeniu, są pochodnymi ekstensywnych wielkości termodynamicznych.

W naszych poprzednich przykładach sytuacji tej odpowiada przypadek lepkiego naprężenia σ^v i sprzężonego z nim strumienia $\dot{\epsilon}$. Wyjątek stanowi natomiast przypadek przepływu plastycznego (z uwzględnieniem wzmocnienia lub bez). W tym przypadku siła nie znika, gdy znika strumień, i układ jest wyprowadzony ze stanu równowagi jedynie wskutek zaburzenia pola temperatury, pozostając jednocześnie, że tak powiemy, w równowadze względem pola naprężenia. Trudno jest tu stwierdzić, czy rzeczywiste zachowanie się układu można opisać w ramach normalnego schematu prowadzącego do macierzy współczynników fenomenologicznych; wydaje się, że nie mamy tu innej możliwości, jak tylko stwierdzić, że przepływ plastyczny nie spełnia relacji Onsagera.

12. Teoria obszarów (domen) sprężysto-plastycznych

Dokładna analiza faktów doświadczalnych wskazuje, że pręty metalowe nie są naprawdę jednorodne. Oglądane przez mikroskop przedstawiają sobą mieszaninę obszarów (domen) o przypadkowych kształtach i chaotycznie zorientowanych względem siebie, które w sprzyjających okolicznościach ulegają poślizgowi. Poślizgi te następują wzdłuż wyraźnie widocznych płaszczyzn i są wynikiem ruchu dyslokacji.

Proponujemy wyjaśnienie procesu wzmocnienia przez założenie, że każda taka domena wzięta osobno zachowuje się sprężysto aż do pewnej granicy; po jej przekroczeniu domena deformuje się plastycznie bez zmiany objętości w sposób, który sugeruje szkic na rys. 14. Odnośnie deformacji plastycznej zakładamy, że następuje ona wzdłuż płaszczyzny poślizgu. Stan termodynamiczny obszaru (domeny) sprężysto-plastycznego jest więc opisany przez parametry zidentyfikowane w p. 5 jako parametry termodynamiczne pręta ulegającego deformacji idealnie plastycznej.

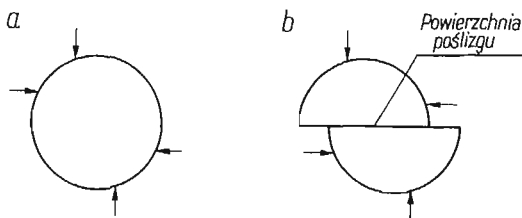
Od razu zakładamy, że układ domen spełnia warunek ciągłości; naruszenie tego warunku jest równoważne powstaniu okoliczności, w których zapoczątkowuje się proces zerwania. Żądanie ciągłości oznacza, że domeny, które stykają się z domeną ulegającą deformacji plastycznej, poddane są działaniu wewnętrznych naprężeń sprężystych i w związku z tym same mogą ulec deformacji plastycznej, jeśli powstaną sprzyjające po temu warunki. Stan termodynamiczny całego układu opisują pola: naprężeń $\sigma_{ij}(\mathbf{x})$, odkształceń sprężystych $\epsilon_{ij}^e(\mathbf{x})$, temperatury $T(\mathbf{x})$ itd.; do opisu stanu nie wchodzi jednak pole odkształceń plastycznych $\epsilon_{ij}^p(\mathbf{x})$. Proces następuje wówczas, gdy pola te zmieniają się w czasie, ale zasada stanu

⁽¹²⁾ Pomijamy tu komplikacje wynikające z istnienia dwu rodzajów sił uogólnionych ([2] artykuł w encyklopedii), ponieważ ten fakt nie ma wpływu na nasze rozważania.

⁽¹³⁾ Por. [4], str. 36, 40 i 57.

lokalnego zapewnia, że równania p. 3 zachowują swą słuszność. Wystąpienie poślizgów samo przez się nie powoduje zmiany stanu; zmiana taka następuje w sposób pośredni wskutek wpływu poślizgów na naprężenia i wskutek wpływu źródeł entropii na rozkład temperatury.

Różnice w zachowaniu się różnych ciał są uwarunkowane różnymi średnimi rozmiarami domen i różnymi kryteriami poślizgu. Zakładamy, że poślizg następuje wówczas, gdy naprężenie ścinające, działające na powierzchni poślizgu, osiąga wartość krytyczną τ_{kr} . Aby sformułować dokładne kryteria określające orientację płaszczyzny poślizgu i liczbę możliwych płaszczyzn poślizgu w domenie dla konkretnego materiału, trzeba przeprowadzić



Rys. 14. Deformacja obszaru (domeny sprężysto-plastycznego)
a) sprężysta — poniżej granicy poślizgu, b) czysto plastyczna — powyżej granicy plastyczności

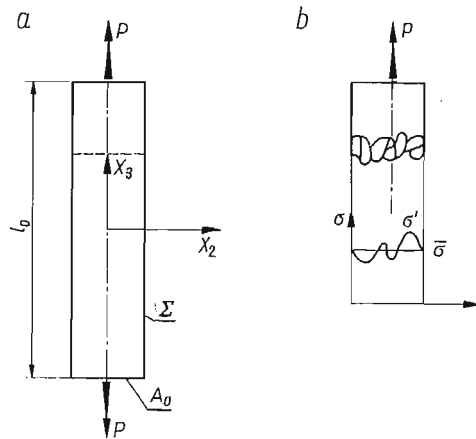
szczegółowe i dokładne badania doświadczalne. I choć nie jesteśmy w stanie podać tu tych kryteriów, możemy jednak rozważyć dwa przypadki graniczne, jako że można je rozpatrzyć w sposób zupełnie ogólny.

Rozważmy wyżarzony materiał pozbawiony zupełnie wewnętrznych naprężeń. Jeśli domeny nie mają żadnych wyróżnionych kierunków płaszczyzn poślizgu, to możemy przewidzieć następującą kolejność zdarzeń, kiedy, powiedzmy, do końców pręta przyłożone jest naprężenie rozciągające. Na początku układ będzie się zachowywał zupełnie sprężysto i odwracalnie. Kiedy obciążenie zewnętrzne osiągnie wartość, przy której napięcia ścinające przewyższą τ_{kr} , wówczas cały układ zacznie płynąć. Tak więc pierwsza powierzchnia płynięcia układu będzie odpowiadać dokładnie warunkowi plastyczności Treski. Z drugim warunkiem granicznym będziemy mieli do czynienia wówczas, gdy domeny są małe i bardzo liczne, i gdy każda posiada jeden wyróżniony kierunek poślizgu, przy czym kierunki te są w układzie rozłożone w sposób zupełnie przypadkowy. Taki układ na początku będzie się zachowywał także idealnie sprężysto. Jednakże teraz płynięcie nie nastąpi, gdy w pewnym punkcie naprężenie ścinające osiągnie wartość przewyższającą τ_{kr} , gdyż w punkcie tym wyróżniony kierunek może się różnić od kierunku maksymalnego ścinania wywołanego przez obciążenie zewnętrzne. Ze względu na założony przypadkowy rozkład wyróżnionych kierunków i założony brak zmian objętości przy deformacji plastycznej ogólne kryterium dla układu mogłoby wyrażać warunek, że siły zewnętrzne w chwili osiągnięcia przez układ makroskopowej granicy płynięcia powodują jedynie zmiany kształtu układu. Przy założeniu, że współczynnik przewodnictwa cieplnego jest bardzo duży, a więc — że proces przebiega przy stałej temperaturze, powyższe kryterium płynięcia byłoby prawdopodobnie identyczne w swej formie z kryterium postulowanym niezależnie przez M. T. HUBERA [6], R. MISESA [7] i B. P. HAIGHA [8]. Innymi słowy, powinniśmy oczekiwać, że kryterium płynięcia będzie odnosić się do stanu osiągniętego przez układ

jako całość i opisanego przez pracę, jaką trzeba wykonać izotermicznie w sposób odwracalny, aby w kompletnie wyżarzonym materiale wywołać krytyczne zmiany kształtu. Termodynamiczną naturę tego kryterium stwierdził po raz pierwszy G. A. KLUITENBERG [9].

Jest rzeczą dobrze znaną, że większość materiałów w stanie wyżarzonym cechuje się pierwszą izotermiczną powierzchnią plastyczności, która leży między tymi dwoma ekstremami. Wskazuje to na fakt, że aby obliczyć analitycznie pierwszą granicę plastyczności, trzeba dysponować wystarczającą ilością informacji o mikrostrukturze układu. Warto też zauważyć, że poprzedni obraz sugeruje, iż podczas procesu pole tensora odkształceń plastycznych $\varepsilon^p(\mathbf{x}, t)$ jest w zasadzie nieciągłe, gdyż założenie o nieistnieniu wyróżnionych kierunków poślizgu jest nie do utrzymania.

Aby otrzymać nieco bardziej przejrzysty obraz zachowania się takiego przyjętego układu, możemy znowu rozważyć pręt poddany jednorodnemu rozciąganiu, jak to pokazano na rys. 15. Rozważmy jego górną część już po przekroczeniu granicy plastyczności.



Rys. 15. Istota naprężeń wewnętrznych

Widzimy, że na skutek przypadkowego rozkładu domen zdeformowanych plastycznie powierzchnia początkowo płaska nie pozostanie powierzchnią płaską. Ilustruje to rys. 15. Jest rzeczą jasną, że rozkład naprężeń normalnych, które powinny zapewnić spełnienie warunku ciągłości, nie może być jednorodny, ale musi być określony przez naprężenie średnie

$$(12.1) \quad \bar{\sigma}_{ij} = \frac{P}{A_0} \delta_{3i} \delta_{3j},$$

gdzie P oznacza jednorodne obciążenie, zaś A_0 początkowe pole przekroju poprzecznego. Ponadto w materiale będzie istnieć niejednorodny rozkład naprężeń σ'_{ij} o wartości średniej równej zero. Pole naprężenia $\sigma'_{ij}(\mathbf{x}, t)$ jest polem wewnętrznym, znikającym na brzegu.

Podczas procesu odciążania naprężenie średnie $\bar{\sigma}_{ij}$ będzie jednostajnie maleć do zera; nie można jednak tego powiedzieć o polu naprężeń wewnętrznych, które zachowuje się z razu nietknięte. Po pewnym czasie pole naprężeń wewnętrznych będzie zawierać składowe ściskające i w tych okolicznościach wywrze wpływ na powierzchnię plastyczności przy ściskaniu, prowadząc tym samym do efektu Bauschingera.

Zgodnie z tą teorią po cyklu składającym się z obciążenia i odciążenia układ nie może powrócić do stanu pierwotnego. Stany 0 i 3 na rys. 11 nie są więc dalej identyczne, jak to założono w teorii elementarnej w p. 6. Okoliczność tę implikuje «morze nieodwracalności» P. W. BRIDGMANA. Faktem bowiem jest, że rzeczywiście nie można, ogólnie mówiąc, odtworzyć pierwotny stan złożonego układu za pomocą odpowiednich sił przyłożonych do jego powierzchni. Jednakże stan pierwotny każdej domeny odtworzyć można, przynajmniej myślowo, tak że tracą swą moc obiekcje odnośnie zastosowania równań klasycznej termodynamiki do opisu zjawisk mechanicznych.

13. Pewne ogólne wyniki J. R. Rice'a

Profesor J. R. RICE, opierając się na poprzednio przedstawionych ideach, uzyskał szereg interesujących rezultatów. Przytaczamy je tutaj za jego zgodą.

Wracając do przypadku pręta przedstawionego na rys. 15 znajdujemy, że na powierzchni Σ zachodzi:

$$n_j \sigma'_{ij} = 0,$$

gdzie n_j oznacza wektor normalny skierowany na zewnątrz. Równania równowagi mają postać:

$$\frac{\partial \sigma'_{ij}}{\partial x_j} = 0,$$

zatem:

$$\int_V \frac{\partial}{\partial x_k} (x_j \sigma'_{ik}) dV = \int_V \left(\delta_{jk} \sigma'_{ik} + x_j \frac{\partial \sigma'_{ik}}{\partial x_k} \right) dV = \int_V \sigma'_{ij} dV.$$

Ale

$$\int_V \frac{\partial}{\partial x_k} (x_j \sigma'_{ik}) dV = \int_{\Sigma} x_j n_k \sigma'_{ik} d\Sigma,$$

gdzie Σ jest polem powierzchni. Dowodzi to, że

$$(13.1) \quad \int_V \sigma'_{ij} dV = 0.$$

Równanie stanu (3.6) oraz zasada stanu lokalnego pozwalają nam napisać:

$$U = \int_V \left[\frac{1}{2} (\bar{\sigma}_{ij} + \sigma'_{ij}) (\bar{\varepsilon}_{ij} + \varepsilon'_{ij}) + \frac{E\alpha T_0}{1-2\nu} (\bar{\varepsilon}_{kk} + \varepsilon'_{kk}) \right] dV,$$

gdzie $\bar{\varepsilon}_{ij}$ reprezentuje odkształcenie średnie wywołane przez średnie naprężenie $\bar{\sigma}_{ij}$. Zatem

$$U = \left(\frac{1}{2} \bar{\sigma}_{ij} \bar{\varepsilon}_{ij} + \frac{E\alpha T_0}{1-2\nu} \bar{\varepsilon}_{kk} \right) V + \frac{1}{2} \int_V \sigma'_{ij} \varepsilon'_{ij} dV;$$

$V = A_0 l_0$ oznacza tu objętość pręta. Równanie to wyraża sobą podział energii wewnętrznej na dwie części: *makroenergię*

$$(13.2) \quad U_M = \left(\frac{1}{2} \bar{\sigma}_{ij} \bar{\varepsilon}_{ij} + \frac{E\alpha T_0}{1-2\nu} \bar{\varepsilon}_{kk} \right) V,$$

którą układ posiada niezależnie od tego, czy są w nim naprężenia wewnętrzne, czy ich nie ma, i *mikroenergię*

$$(13.3) \quad U_m = \frac{1}{2} \int_V \sigma'_{ij} \varepsilon'_{ij} dV$$

związaną z istnieniem mikronaprężeń w układzie.

Przeprowadzając takie same rachunki dla entropii w oparciu o równanie (3.5) znajdujemy, że

$$(13.4) \quad S = \int_V \frac{\alpha E}{1-2\nu} (\bar{\varepsilon}_{kk} + \varepsilon'_{kk}) dV = \frac{\alpha E V}{1-2\nu} \bar{\varepsilon}_{kk}.$$

Równanie to pokazuje, że układ posiada tylko makroentropię S_M ; jego mikroentropia S_m jest tożsamościowo równa zero.

Stanowi to podstawę do zastosowania równania Gibbsa (9.10). Praca całkowita jest równa

$$dW = -Pd\bar{l},$$

przy czym

$$dW^0 = -Pd\bar{l},$$

gdzie \bar{l} — oznacza sprężyste wydłużenie pręta. Zatem

$$dU_M + dU_m = TdS_M + Pd\bar{l} - Td\theta.$$

Ponieważ mikroentropia jest równa zero, możemy również napisać

$$dU_M = TdS_M + Pd\bar{l}$$

i mamy

$$(13.5) \quad Pd(l - \bar{l}) - dU_m = Td\theta \geq 0.$$

Równanie to dowodzi, że praca sprężysta $Pd\bar{l}$, gdzie

$$l^p = l - \bar{l},$$

jest większa od zmiany «mikroenergii» pręta.

Te wstępne i jak do tej pory zupełnie ogólne rezultaty skłaniają nas do wyrażenia nadziei, że teorię domen sprężysto-plastycznych można dalej rozwinąć i udoskonalić. Jest rzeczą jasną, że w tym celu konieczne jest dokładniejsze zbadanie natury płaszczyzn poślizgu oraz że natura powierzchni plastyczności układu musi być zależna nie tylko od omówionych czynników, ale także od programu obciążenia na powierzchni układu. Wyjaśnia to, dlaczego wyniki doświadczeń odnośnie powierzchni płynięcia są tak trudne do sklasyfikowania i interpretacji.

14. Cykl naprężeniowy

Jeśli układ jest poddany działaniu izotermicznego cyklu naprężeniowego od początkowego stanu sprężystego do końcowego stanu sprężystego, to po pełnym cyklu następuje odtworzenie jego objętości, a także jego entropii; ale jeśli cykl obejmuje deformację plastycz-

ną, wówczas musi ulec zmianie kształt układu. Możemy się również przekonać, że wzrasta energia wewnętrzna układu. Tak więc dla poszczególnych członów równania (9.10) mamy warunki

$$\oint T dS = 0, \quad \oint dU > 0, \quad T \oint d\theta > 0.$$

Zatem

$$-W = -\oint dW = \oint dU + T \oint d\theta - T \oint dS$$

oraz

$$-W = \oint dU + T \oint d\theta \geq 0.$$

Praca całkowita jest określona przez całkę krzywoliniową z pracy sił t_i na przemieszczeniach ξ_i mierzonych na powierzchni Σ . W konsekwencji otrzymujemy

$$(14.1) \quad \oint_{\Sigma} t_i d\xi_i d\Sigma \geq 0.$$

Równanie to przypomina kryterium stateczności D. C. DRUCKERA, ale nie jest mu równoważne.

Podziękowanie. Autor chciałby wyrazić w tym miejscu wdzięczność swoim kolegom z Brown University za wiele wyczerpujących dyskusji na temat zagadnień stanowiących przedmiot niniejszej pracy. Autor chciałby podziękować szczególnie profesorom D. C. DRUCKEROWI, J. MEIXNEROWI (który wykladał gościnnie pod koniec 1965 r.), E. T. ONATOWI i J. R. RICE'MU. Profesor J. R. RICE wyprowadził szereg równań i tym samym wzbudził przekonanie o żywotności teorii domen (obszarów) sprężysto-plastycznych. Jestem mu wdzięczny za pozwolenie przytoczenia tu przykładów jego wyników i mam nadzieję, że całość tych wyników ukaże się bez zbytejnego opóźnienia.

Dziękując moim kolegom nie chciałbym sugerować, że zawsze zgadzali się oni z przedstawionymi tu poglądami albo że są oni w jakimkolwiek stopniu odpowiedzialni za błędy, jakie mogą się jeszcze w pracy znajdować. Za to można winić wyłącznie mnie.

Wykresy stanu przygotował p. R. T. WOOD.

Literatura cytowana w tekście

1. P. W. BRIDGMAN, Rev. of Mod. Phys., **22** (1950), 56.
2. J. MEIXNER, Natuurk., **26** (1960), 259; por. także artykuł J. MEIXNERA i H. G. REIKA w «Encyclopedia of Physics», vol. III/2, 413.
3. J. MEIXNER, *Consequences of an Inequality in Nonequilibrium Thermodynamics*, Brown University ARPA Report E25, 1965.
5. S. R. DE GROOT and P. MAZUR, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, North-Holland 1962.
- 4 J. KESTIN, *A Course in Thermodynamics*, Blaisdell 1966.
6. M. T. HUBER, *Czasopismo techniczne*, Lwów 1904.
7. R. MISES, Gött. Nachr. (Math-Phys. Kl.), 1913, 582.
8. B. P. HAIGH, Rep. Brit. Association, 1919, 486.
9. G. A. KLUITENBERG, Physica, **28** (1962), 217.

Р е з ю м е

О ПРИМЕНЕНИИ ПРИНЦИПОВ ТЕРМОДИНАМИКИ К ОПИСАНИЮ
ДЕФОРМИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В работе доказывается, что анализ деформированных материалов основывается, прежде всего, на соответствующем подборе термодинамических параметров, определяющих состояние материала. Например, в теории пластичности следует разделить деформацию на две части, одна из которых является параметром состояния, другая же — нет; в теории вязко-упругости подобным образом следует разложить тензор напряжения; в теории ползучести и релаксации необходимо ввести один или даже больше добавочных параметров состояния. Значение этих фактов состоит в том, что термодинамические потенциалы могут быть только функциями параметров состояния.

В работе дается общая схема метода описания, дающая возможность расширить классическую теорию простых систем на непрерывные системы. Этот метод основывается на принятии принципа локального состояния, успешно применяемого в теории упругости, в механике жидкости и в теории теплопроводности. Данный принцип является одним из основных положений термодинамики необратимых процессов, представленных напр. в монографии С.Р. де Гроута и П. Мазура [4].

Особое внимание обращается на пластические деформации и явление упрочнения. Прежде всего доказывается, что соотношение между напряжением и скоростью пластической деформации имеет, в общем случае, характер зависимости, выходящей за пределы класса уравнений Онзагера, правильность которых ограничивается малыми отклонениями от состояния равновесия. Далее, предлагается вполне трехмерная теория упругопластических областей. В свете некоторых результатов Райса, вероятно, что такая теория может привести к физически реалистическому описанию эффекта Баушингера и эффекта изменений поверхностей течения под влиянием циклической нагрузки.

S u m m a r y

ON THE APPLICATION OF THE PRINCIPLES OF THERMODYNAMICS TO
DESCRIPTION OF DEFORMED MATERIALS

The paper shows that the analysis of deformed materials is to be based above all on proper selection of independent thermodynamic parameters determining the state of material. For instance, in the theory of plasticity the deformation should be decomposed into two parts, one of them being a parameter of the state, the other not. Similar procedure applies to the deformation tensor in the theory of creep and relaxation it is indispensable to introduce one or even more additional variables of the state. The meaning of these facts is that thermodynamic potentials can be only functions of state parameters.

In the paper a general method of description has been outlined, which allows to generalize the classic theory of simple systems to continuous systems. The method is based on the acceptance of the principle of the local state successfully applied in the theory of elasticity in fluid mechanics or in the theory of heat transfer. This method is one of the fundamental principles of irreversible processes of thermodynamics shown, for instance, in S. R. de Groot's and P. Mazur's mono-graph 4.

Special attention has been devoted to the plastic deformations and reinforcement phenomenon. It has been shown above all that the relation between the stress and the rate of plastic deformation is generally of a character of a relation transcending the class of Onsager's equations, the correctness of which is limited to cases concerning small deflections from the state of equilibrium. Further, a fully three dimensional theory of elastic-plastic domains is proposed. In the light of some results obtained by J. R. Rice, it seems possible that such a theory is likely to lead to a physically realistic description of the Bauschinger effect and that of the variations in the yield surface under loading cycles.

Praca została złożona w Redakcji dnia 27 lipca 1966 r.