

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 538.9

DOI: 10.34680/2076-8052.2024.1(135).128-136

ГРНТИ 29.19.03

Специальность ВАК 1.3.8; 1.3.4

Научная статья

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ НЕРАВНОВЕСНОЙ ЭВОЛЮЦИОННОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ ВАКАНСИЙ

Метлов Л. С.

*Донецкий физико-технический институт имени А. А. Галкина (Донецк, Россия)
Донецкий национальный университет (Донецк, Россия)*

Аннотация Показано, что процесс генерации вакансий всегда носит неравновесный характер и может протекать по двум каналам, первый из которых связан с тепловым флуктуационным механизмом, второй с пластическим движением и генерацией дефектом более высокого масштабного уровня.

Ключевые слова: вакансии, тепловые флуктуации, неравновесные процессы, стационарное состояние, термодинамика

Для цитирования: Метлов Л. С. Некоторые аспекты неравновесной эволюционной термодинамики вакансий // Вестник НовГУ. 2024. 1(135). 128-136. DOI: 10.34680/2076-8052.2024.1(135).128-136

Research Article

SOME ASPECTS OF THE NONEQUILIBRIUM EVOLUTION THERMODYNAMICS FOR VACANCIES

Metlov L. S.

*Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, Russia
Donetsk National University, Donetsk, Russia*

Abstract It is shown that the process of vacancy generation is always nonequilibrium in nature and can proceed through two channels, the first of which is associated with a thermal fluctuation mechanism, the second with plastic movement and generation by a defect of a higher scale level.

Keywords: vacancies, thermal fluctuations, nonequilibrium processes, stationary states, thermodynamics

For citation: Metlov L. S. Some aspects of the nonequilibrium evolution thermodynamics for vacancies // Vestnik NovSU. 2024. 1(135). 128-136. DOI: 10.34680/2076-8052.2024.1(135).128-136

Введение

В иерархии структурных дефектов кристаллической решетки имеется несколько масштабных уровней – дефекты атомарного уровня (вакансии, межузельные атомы), линейные дефекты (дислокации, дисклинации), а также плоскостные дефекты (границы зерен) [1]. Однако, только дефекты атомарного уровня могут возникать и аннигилировать в результате тепловых флуктуаций, и, следовательно, их количество может регулироваться тепловым движением, и при каждой конкретной температуре может существовать вполне определенное равновесное количество этих дефектов. Подобного нельзя сказать о дефектах более высокого масштабного уровня, дислокациях и границах зерен. Эти дефекты, в принципе, не могут возникнуть

или исчезнуть в результате тепловых флуктуаций, последние могут за счет атомарной диффузии лишь немного изменить их общее количество, которое при каждой конкретной температуре может быть, в принципе, любым.

Во второй половине предыдущего столетия были предложены специальные технологии изменения количества дефектов высокого структурного уровня методами интенсивной (мега)пластической деформации (МПД), а именно, равноканального углового прессования [2-4], кручения в камерах Бриджмена или кручения под высоким давлением [5-8], винтовой экструзии [9-11] и т.д. Важным является то, что с ростом пластической деформации количество структурных дефектов всех типов также увеличивается, однако при достижении некоторого достаточно большого уровня пластической деформации их количество стабилизируется и перестает меняться. Структура обрабатываемого материала достигает своего предельного [12, 13] или стационарного состояния [14, 15].

Равновесное состояние вакансий в рамках конфигурационной энтропии

Считается, что процессы генерации и аннигиляции масштабных структурных дефектов, имеющие место при большой (мега) пластической деформации (МПД), являются сильнонеравновесными и для их описания неприменимы методы равновесной термодинамики. Согласно нашим представлениям, само понятие сильнонеравновесного процесса в этом случае теряет смысл, ибо здесь мы сталкиваемся с принципиально новой реальией, а именно, в процессе МПД система стремится к некоторому универсальному для данных условий стационарному, а не равновесному состоянию. После прекращения МПД система, действительно, в результате поатомной диффузии и теплообмена скатывается к некоторому ближайшему равновесному с точки зрения классической термодинамики состоянию.

В то же время, это равновесное состояние отличается от такового же состояния до МПД лишь тем, что вследствие накопленного уровня структурных дефектов, тело изменило свои физические свойства, и равновесие осуществляется уже при достигнутом уровне структурных дефектов. Тело никогда уже спонтанно, даже в гипотетическом будущем, не вернется к исходному своему равновесному состоянию. Плотность масштабных структурных дефектов никогда уже не отыграет полностью назад, к тому значению, которое она имела до МПД. Тем не менее, сами принципы описания равновесной термодинамики вполне могут быть применены и здесь посредством введения новых внутренних переменных состояния.

Как известно, установление термодинамического равновесия осуществляется в результате теплового движения атомов, которое в этом смысле играет фундаментальную роль. Эволюция системы из произвольного начального состояния, в общем случае неравновесного, к равновесному состоянию и выравнивание градиентов осуществляется за счет потоков энергии и импульса. При этом атомы взаимодействуют между собой по волновому механизму, колеблясь

вокруг своих положений равновесия без изменения кристаллографической структуры материала.

Однако, вследствие неравномерного и случайного характера волнового движения, часть атомов может покинуть кристаллографические положения равновесия и перейти в междоузельное пространство, образуя два вида точечных дефектов – вакансии и междоузельные атомы. Наличие вакансий существенно ускоряет процесс массопереноса по диффузионному поатомному механизму (вместо одновременного обмена местами двух атомов). Можно сказать, что движение (диффузионное) вакансий является неотъемлемой составляющей общего фундаментального теплового движения. Наличие вакансий влияет не только на процесс установления теплового равновесия, но и на само состояние равновесия. При заданной температуре в равновесном состоянии (в среднем) может существовать вполне определенное количество вакансий.

Включенность точечных дефектов в процессы тепловой релаксации определяется постулатом Больцмана, устанавливающим эквивалентность базовой характеристики теплового движения (конфигурационной) энтропии и структурной характеристики материала количества вакансий [16]

$$S_c = \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}, \quad (1)$$

где N – общее число узлов кристаллической решетки, включая и пустые места, n – число пустых узлов (вакансий). Здесь энтропия выражена в безразмерных единицах. Отметим, что при таком определении конфигурационная энтропия является однозначной функцией количества вакансий [16, 17]. Это позволяет использовать в определяющих соотношениях вместо нее плотность структурных дефектов, как некоторый аналог энтропии. Действительно, полагая $N \gg n \gg 1$, в линейном приближении получим

$$S_c = k_M n, \quad (2)$$

где k_M – некоторая масштабная константа, равная

$$k_M = \sum_{k=1}^N \frac{1}{k}. \quad (3)$$

Внутреннюю энергию U , зависящую от количества вакансий n , можно представить в виде ряда [17]

$$U = U_0 + \sum_{k=1}^K \frac{(-1)^{k-1}}{k} u_{k-1} n^k, \quad (4)$$

где U_0 – внутренняя энергия бездефектного твердого тела, u_{k-1} – некоторые коэффициенты, K – наибольшая учитываемая степень приближения. Здесь коэффициент u_0 имеет смысл энергии отдельной изолированной вакансии,

коэффициент u_1 отвечает за уменьшение этой энергии из-за взаимодействия с другими вакансиями и т. д.

Равновесная энергия вакансии (химический потенциал) равна

$$u \equiv \frac{\partial U}{\partial n} = \sum_{k=1}^K (-1)^{k-1} u_{k-1} n^{k-1} \quad (5)$$

Конфигурационная свободная энергия в таком представлении имеет вид

$$F_c = U - TS_c = U_0 + \sum_{k=1}^K \frac{(-1)^{k-1}}{k} u_{k-1} n^k - TK_M n + \dots, \quad (6)$$

где конфигурационная энтропия явно учтена только в первом приближении.

Чтобы эта свободная энергия имела минимум в равновесном состоянии необходимо, чтобы ее разложение начиналось с квадратичных вкладов, откуда следует, что

$$u_0 = TK_M. \quad (7)$$

Выражая температуру в энергетических единицах θ получим

$$u_0 = \theta \frac{K_M}{K_B}. \quad (8)$$

где K_B – постоянная Больцмана.

То есть, при нуле температур $\theta = 0$ – энергия одинокой вакансии равна нулю, в то же время хорошо известно, что энергия вакансии при нуле температур равна энергии разорванных связей и не равна нулю. Таким образом, мы пришли к противоречию, которое обуславливается рядом обстоятельств.

Во-первых, определение конфигурационной энтропии согласно (1) не зависит явно от температуры. Теорема Нерста выполняется только при условии $n = 0$. Это возможно только, если предположить, что именно это значение количества вакансий, точнее их полное отсутствие, будет устанавливаться при абсолютном нуле, обусловленное, возможно, неявной зависимостью энтропии от температуры через равновесное значение количества вакансий. В то же время, равновесное значение вакансий реализуется через диффузию, которая снижается при низких температурах. Следовательно, нулевое количество вакансий никогда не будет достигнуто за конечный промежуток времени при абсолютном нуле температур. Скорее, можно считать, что любое количество вакансий может быть заморожено и при нулевой температуре и энтропия никогда не будет равна нулю.

Вторая особенность классической процедуры поиска равновесных значений количества вакансий заключается в том, что оно отыскивается, как минимум свободной энергии по количеству вакансий, в то время как оно должно отыскиваться, как минимум свободной энергии по собственной независимой переменной

свободной энергии, то есть по температуре. Проводя ту аналогию, чтобы в качестве энтропии использовать количество дефектов, как независимую переменную внутренней энергии, а вместо температуры энергию вакансии как независимую переменную свободной энергии после преобразования Лежандра

$$\tilde{F}_c(u) = U(n) - un, \quad (9)$$

получим условие минимума свободной энергии

$$\frac{\partial \tilde{F}_c(u)}{\partial u} = \frac{\partial U(n)}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial u} - n - u \frac{\partial n}{\partial u} = 0, \quad (10)$$

Откуда с учетом определения (5) получим

$$n \equiv 0, \quad (11)$$

то есть, в равновесном состоянии согласно такому определению свободной энергии (9) в рамках чисто термодинамического рассмотрения вакансии должны отсутствовать в твердом теле. Реальное существование вакансий в таком случае объясняются выходом за рамки чисто термодинамического рассмотрения, и связано с генерацией вакансий вследствие тепловых флуктуаций, а в “равновесном” состоянии балансом между их генерацией и аннигиляцией.

«Равновесное» состояние вакансий в рамках неравновесной эволюционной термодинамики

По сути, процесс генерации вакансий является неравновесным, а “равновесное” состояние является, по сути, стационарным состоянием. Для описания таких процессов ранее был предложен метод неравновесной эволюционной термодинамики (НЭТ) [15, 17] для сильнонеравновесных процессов при большой пластической деформации. Здесь источником для энергии структурных дефектов при их генерации является внешняя работа пластического течения, а условием стационарности максимум неравновесного термодинамического потенциала в форме эффективной внутренней энергии [17].

По сути дела процесс генерации вакансий в отсутствии пластического течения ничем принципиально не отличается от рассмотренного выше за тем исключением, что энергия вакансий черпается из теплового движения. Флуктуации генерируют вакансии, как объекты с повышенной энергией, на что уходит некоторое количество тепловой энергии, которая восполняется ее притоком из внешнего термостата. При наличии пластического течения происходит то же самое, но только гораздо с большей интенсивностью и скоростью за счет работы внешних сил.

Внутренняя энергия (4) в квадратичном приближении

$$U = U_0 + u_0 n - \frac{1}{2} u_1 n^2 + \dots, \quad (12)$$

а энергия вакансии (5)

$$u \equiv \frac{\partial U}{\partial n} = u_0 - u_1 n + \dots \quad (13)$$

Соответствующее эволюционное уравнение для количества вакансий [17]

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \gamma \left(\frac{\partial U}{\partial n} - u_{st} \right) \quad (14)$$

Отсюда стационарная точка, соответствующая экстремуму (максимуму) эффективной внутренней энергии [17],

$$U_{ef} = U + u_{st} n \quad (15)$$

дает условие для нахождения стационарного (“равновесного”) количества вакансий

$$n_{st} = \frac{u_0 - u_{st}}{u_1} > 0 \quad (16)$$

поскольку $u_0 > u_{st}$, то есть, энергия изолированной вакансии выше энергии стационарного значения.

Если процесс генерации вакансий реализуется только за счет энергии теплового движения, то найденное стационарное значение количества вакансий (16) будет равно числу вакансий, которое традиционно считалось равновесным. Если же вклад вносит также механизмы генерации вакансий, связанные с пластическим движением, то константы теории будут зависеть от характеристик этого движения, в частности от действующих напряжений, Например,

$$n_0 = n_0^* + n_0^{**} \tau, \quad (17)$$

где T – сдвиговое напряжение, равное пределу пластического течения. При значительных сдвиговых напряжениях коэффициент n_0 будет большим, чем без пластического течения, что соответственно приведет к ситуации, когда число “неравновесных” вакансий будет значительно выше, чем «равновесных».

Отметим, что сами по себе вакансии мало чувствительны к действующим напряжениям, поэтому их не следует рассматривать в отрыве от других типов дефектов большего масштаба, таких, как дислокации, границы зерен, дисклинации и т.д. через взаимодействие с которыми они и будут генерироваться в больших количествах (как сопровождающее явление). Наоборот, дефекты большего масштаба не могут быть сгенерированы за счет теплового движения в результате флуктуаций и для них единственным механизмом генерации будет большое пластическое движение.

Заключение

Таким образом, в статье показано, что процесс генерации вакансий всегда носит неравновесный характер и может протекать по двум каналам. Первый канал связан с тепловым флуктуационным механизмом, второй с пластическим движением. В первом случае энергия вакансий при заданной температуре в процессе их возникновения пополняется в конечном итоге за счет притока ее от внешних термостатов, во втором случае – за счет работы внешних сил и генерации дефектов более высокого масштабного уровня. В случае дефектов большего масштаба, дислокаций, границ зерен, дисклинаций и т.д. работает только один канал, связанный с пластическим движением.

Список литературы

1. Панин В. Е., Гриняев Ю. В., Данилов В. И., Зуев Л. Б., Егорушкин В. Е., Елсукова Т. Ф., Конева Н. А., Козлов Э. В., Полетика Т. М., Кульков С. М., Псахье С. Г., Корестелев С. Ю., Чертова Н. В. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение. 1990. 251 с.
2. Сегал В. М., Резников В. И., Копылов В. И., Павлик Д. А., Малышев В. Ф., Степаненко А. В. Процессы пластического структурообразования металлов. Минск: Навука і тэхніка, 1994. 230 с.
3. Segal V. M. Metal processing by severe plastic deformation // Russian Metallurgy (Metally). 2006. 5. 474-483. DOI: 10.1134/S003602950605017X
4. Valiev R. Z., Langdon T. G. Principles of Equal-Channel Angular Pressing as a Processing Tool for Grain Refinement // Progress in Materials Science. 2006. 51(7). 881-981. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2006.02.003
5. Bridgman P. W. Effect of high Shearing Stress Combined with High Hydrostatic pressure // Physical Review. 1935. 48(10). 825-848. DOI: 10.1103/physrev.48.825
6. Zhilyaev A. P., Langdon T. G. Using high-Pressure Torsion for Metal Processing: Fundamentals and Applications // Progress in Material Science. 2008. 53(6). 893-979. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.03.002
7. Sundeev R. V., Glezer A. M., Menushenkov A. P., Shalimova A. V., Chernysheva O. V., Umnova N. V. Effect of high pressure torsion at different temperatures on the local atomic structure of amorphous Fe-Ni-B alloys // Materials and Design. 2017. 135(8). 77-83. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.08.062
8. Glezer A. M., Luzgin D. V., Muradimova L. F., Shirshikov S. O., Libman V. A., Schetinin I. V., Perov N. S., Dyakonov D. L., Sundeyev R. V. Structural phase changes during deformation of FeCo-V alloys by torsion under high pressure // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. 709. 044091. DOI: 10.1088/1757-899X/709/4/044091
9. Бейгельзимер Я. Е., Варюхин В. Н., Сынков С. Г., Сапронов А. Н., Сынков В. Г. Новые схемы накопления больших пластических деформаций с использованием гидроэкструзии // Физика и техника высоких давлений. 1999. 9(3). 109-111.
10. Beygelzimer Y., Varyukhin V., Orlov D., Efros B., Stolyarov V., Salimgareyev H. Microstructural evolution of titanium under twist extrusion // TMS Annual Meeting and Exhibition / Eds. Y. T. Zhu, T. G. Langdon, R. S. Mishra, S. L. Semiatin, M. J. Saran, T. C. Lowe. Seattle, WA, United States Duration, 2002. P. 43-46.
11. Beygelzimer Y., Kulagin R., Estrin Y., Toth L. S., Kim H. S., Latypov M. I. Twist Extrusion as a Potent Tool for Obtaining Advanced Engineering Materials: A Review: Twist

Extrusion as a Potent Tool for Obtaining // *Advanced Engineering Materials*. 2017. 19(8). 1600873. DOI: 10.1002/adem.201600873

12. Рыбин В. В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. Москва: Металлургия, 1986. 224 с.

13. Бейгельзимер Я. Е., Варюхин В. Н., Орлов Д. В., Сынков С. Г. Винтовая экструзия – процесс накопления деформаций. Донецк: Фирма ФЕАН, 2003. 87 с.

14. Metlov L. S. Nonequilibrium dynamics of a two-defect system under severe load // *Physical Review E*. 2014. 90(2-1). 022124(8). DOI: 10.1103/PhysRevE.90.022124

15. Straumal B. B., Kilmametova A. R., Baretzky B., Kogtenkova O. A., Straumal P. B., Litynska-Dobrzynska L., Chulist R., Korneva A., Zieba P. High pressure torsion of Cu Ag and Cu Sn alloys: Limits for solubility and dissolution // *Acta Materialia*. 2020. 195. 184-198. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.05.055

16. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Ленинград: Наука, Ленинградское отделение, 1975. 592 с.

17. Metlov L. S. Nonequilibrium evolution thermodynamics of vacancies. // *Physical Review Letters*. 2011. 106(16). 165506. DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.165506

References

1. Panin V. E., Grinyaev Yu. V., Danilov V. I., Zuev L. B., Egorushkin V. E., Elsukova T. F., Koneva Y. A., Kozlov E. V., Poletika T. V., Kul'kov S. M., Psakh'e S. G., Korestev S. Yu., Chertova N. V. *Strukturnyye urovni plasticheskoy deformatsii i razrusheniya* [Structural levels of plastic deformations and distructions]. Novosibirsk: Nauka, Sibirskoye otdeleniye. 1990. 255 p.

2. Segal V. M., Reznikov V. I., Kopylov V. I. *Protsessy plasticheskogo strukturoobrazovaniya metallov* [Processis of plastic structure-formation of metals]. Minsk: Science and Technology", 1994. 232 p.

3. Segal V. M. Metal processing by severe plastic deformation // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2006. 5. 474-483. DOI: 10.1134/S003602950605017X

4. Valiev R. Z., Langdon T. G. Principles of Equal-Channel Angular Pressing as a Processing Tool for Grain Refinement // *Progress in Materials Science*. 2006. 51(7). 881-981. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2006.02.003

5. Bridgman P. W. Effect of high Shearing Stress Combined with High Hydrostatic pressure // *Physical Review*. 1935. 48(10). 825-848. DOI: 10.1103/physrev.48.825

6. Zhilyaev A. P., Langdon T. G. Using high-Pressure Torsion for Metal Processing: Fundamentals and Applications // *Progress in Material Science*. 2008. 53(6). 893-979. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.03.002

7. Sundeev R. V., Glezer A. M., Menushenkov A. P., Shalimova A. V., Chernysheva O. V., Umnova N. V. Effect of high pressure torsion at different temperatures on the local atomic structure of amorphous Fe-Ni-B alloys // *Materials and Design*. 2017. 135(8). 77-83. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.08.062

8. Glezer A. M., Luzgin D. V., Muradimova L. F., Shirshikov S. O., Libman V. A., Schetinin I. V., Perov N. S., Dyakonov D. L., Sundeyev R. V. Structural phase changes during deformation of FeCo-V alloys by torsion under high pressure // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. 709. 044091. DOI: 10.1088/1757-899X/709/4/044091

9. Beygelzimer Ya, Varyukhin V., Synkov S., Saprionov A., Synkov V. *Novyye skhemy nakopleniya bol'shikh plasticheskikh deformatsiy s ispolbzoaniyem gidroekstruzii* [New Schemes of accumulation of large plastic deformation with the use of hydroextrusion] // *Physics and high pressure technology* 1999. 9(3). 109-111.

10. Beygelzimer Y., Varyukhin V., Orlov D., Efros B., Stolyarov V., Salimgareyev H. Microstructural evolution of titanium under twist extrusion // TMS Annual Meeting and Exhibition / Eds. Y. T. Zhu, T. G. Langdon, R. S. Mishra, S. L. Semiatin, M. J. Saran, T. C. Lowe. Seattle, WA, United States Duration, 2002. P. 43-46.
11. Beygelzimer Y., Kulagin R., Estrin Y., Toth L. S., Kim H. S., Latypov M. I. Twist Extrusion as a Potent Tool for Obtaining Advanced Engineering Materials: A Review: Twist Extrusion as a Potent Tool for Obtaining // Advanced Engineering Materials. 2017. 19(8). 1600873. DOI: 10.1002/adem.201600873
12. Rybin V. V. Bol'shiye plasticheskiye deformatsii i razrusheniye metallov [Plastic Deformation and Fracture of Metals]. Moscow: Metallurgiya, 1986. 224 p.
13. Beygelzimer Ya. E., Varyukhin V. N., Orlov D. V., Synkov S. G. Vintovaya ekstruziya – protsess nakopleniya deformatsiy [Twist extrusion as deformation accumulations process]. Donetsk: Firma FEAN, 2003. 87 p.
14. Metlov L. S. Nonequilibrium dynamics of a two-defect system under severe load // Physical Review E. 2014. 90(2-1). 022124(8). DOI: 10.1103/PhysRevE.90.022124
15. Straumal B. B., Kilametova A. R., Baretzky B., Kogtenkova O. A., Straumal P. B., Litynska-Dobrzynska L., Chulist R., Korneva A., Zieba P. High pressure torsion of Cu Ag and Cu Sn alloys: Limits for solubility and dissolution // Acta Materialia. 2020. 195. 184-198. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.05.055
16. Frenkel Ya. I. Kineticheskaya teoriya zhidkostey [Kinetic theory of liquids]. Leningrad: Nauka, Leningradskoe otdelenie, 1975. 592 p.
17. Metlov L. S. Nonequilibrium evolution thermodynamics of vacancies. // Physical Review Letters. 2011. 106(16). 165506. DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.165506

Информация об авторах

Метлов Леонид Семенович – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Донецкий физико-технический институт имени А. А. Галкина (Донецк, Россия), профессор, Донецкий государственный университет (Донецк, Россия), ORCID: 0000-0003-2876-0768, lsmet@donfti.ru