

环境作用动力学基础及应用

封先河

(西南技术工程研究所, 重庆 400039)

摘要: **目的** 优化原有的环境作用动力学理论模型。**方法** 在原有环境作用动力学理论模型的基础上,提出环境适应性、环境响应性、变化重复性等3个概念,修改蠕变动力学理论模型的假设2。**结果** 形成了由8个定义、2个假设组成的更加完善的环境作用动力学理论模型。**结论** 新的环境作用动力学理论模型涵盖了蠕变动力学理论模型和原有的环境作用动力学理论模型,应用范围得到大大扩展。

关键词: 环境作用动力学; 环境适应性; 环境响应性; 变化重复性

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2015.02.004

中图分类号: TJ011 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2015)02-0015-04

Basement and Application of Dynamics of Environmental Effect

FENG Xian-he

(Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: **Objective** To optimize intrinsic theoretical model of dynamics of environmental effect. **Methods** Based on intrinsic dynamics of environmental effect, three new idea were put forward, including the environment adaptability of object, responding to environment of object and changing repetition of object, and assumption 2 of the intrinsic dynamics of environmental effect was amended. **Results** A new theoretical model of dynamics of environmental effect was formed which was constructed of 8 definitions and 2 assumptions. **Conclusion** The new theoretical model of dynamics of environmental effect includes creep dynamic model and intrinsic dynamics of environmental effect, and its application scope get to greatly expand.

KEY WORDS: dynamics of environmental effect; environment adaptability of object; responding to environment of object; changing repetition of object

环境作用动力学理论模型发表后,有不少同行追问变化进程、活化粒子和假设二中为数时间导数的物理意义等问题。经过深入思考,环境作用动力学理论模型的方程中四个相乘项(σ , $W(T)$, $1/(1+t)$, $(1-P$

$(t, T))$)存在以下的物理意义。

1) 环境作用 σ 。在蠕变过程中,环境作用 σ 是应力、应变或位移作用,可以看成蠕变物体所处拉压环境对蠕变物体的作用。蠕变过程可以看成蠕变物体

收稿日期: 2014-12-01; 修订日期: 2015-01-05

Received: 2014-12-01; Revised: 2015-01-05

作者简介: 封先河(1967—),男,重庆巴南人,研究员级高工,主要研究方向为环境试验及理论。

Biography: FENG Xian-he(1967—), Male, from Banan, Chongqing, Researcher level senior engineer, Research focus: environmental test and theory research.

的变化过程,蠕变可以看成蠕变物体长度特征的变化。物体性能特征变化总是在一定内部或外部环境条件下产生的,环境条件不同,物体变化的速率和规律不同。

2) 活化粒子浓度 $W(T)$ 。在蠕变过程中,组成物体的活化粒子在蠕变作用 σ 下,产生位置变化。事实上,蠕变物体所有粒子中,只有活化粒子对蠕变作用 σ 产生响应,非活化粒子并没对蠕变作用 σ 产生响应。如果活化能级很低,那么物体所有粒子都可能是活化粒子,这样物体所有粒子都会响应环境的作用。

3) $1/(1+t)$ 。最初引入对数时间导数,是为了和实验结果相符合,因为在实验中发现,对数时间观测到的蠕变量相等。现在可以这样解释:物体承受 σ 作用的过程中,会逐步适应 σ 作用,相对物体来说, σ 作用随时间减小了,代价是物体在 σ 作用下发生了形状、性质的变化。就像人在新环境(如高原等)总要适应一段时间一样。物体在 σ 作用下,也会改变自身性质、形状,减小作用 σ 的强度,逐步适应这个作用。

4) $(1-P(t, T))$ 。在蠕变过程中,组成物体的活化粒子在蠕变作用 σ 下,产生位置变化,到达最终位置的粒子,将不承受蠕变作用 σ ,只在最终位置的附近做热运动,对变化速率没有贡献。对于不存在最终位置的变化过程,可以看成没有已经发生变化的粒子,按照定义, $P \equiv 0$ 。

笔者认为:可以将物体变化的上述四个特征引入蠕变动力学理论模型,通过适当的扩充概念,可以扩展该模型的适用范围到物理变化、化学变化、生物变化,形成一个更加完善的、描述物体宏观性能变化的模型——环境作用动力学理论模型。

1 环境作用动力学理论模型

1.1 基本观点

环境作用动力学理论模型认为物体由大量粒子组成,是孤立的平衡系统。每个粒子存在变化和未变化两个状态。按照统计物理的等几率原理,粒子的微观状态满足确定的最可几分布:

能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l, \dots$; 简并度 $w_1, w_2, \dots, w_l, \dots$; 粒子数 $a_1, a_2, \dots, a_l, \dots$ 。

环境作用动力学理论模型还认为物体宏观的形态和性质的变化都是在一定的环境作用下产生的。

1.2 环境作用

定义1:在物体的变化过程中,影响变化过程的独立、有效的作用的积,称为环境作用 σ 。包括表面挥发作用、外部应力作用、内部扩散作用、内部质量作用等。即:

$$\sigma = \sigma_1 \times \sigma_2 \times \dots \times \sigma_n \quad (1)$$

特别注意:这里的环境作用包括物体内部的环境作用和物体外部的环境作用,不仅仅局限于物体外部的环境作用。

环境作用 σ 可以是时间和温度的函数,也可能是恒定的常数,还可以随变化度量值 I 或变化进程 P 变化。

1.3 环境适应性

定义2:在物体的所有宏观变化过程中,物体通过改变自身的结构、性能,减缓环境作用对物体的作用强度的现象,叫做物体的环境适应性 S 。物体的环境适应性 S 可以用式(2)表示:

$$S = \left\{ \begin{matrix} 1 \\ S(t) \end{matrix} \right. \approx \left\{ \begin{matrix} 1 \\ \frac{1}{1+t} \end{matrix} \right. \quad (2)$$

式中: t 为时间。当不存在环境适应性时 $S \equiv 1$; 当存在环境适应性时, S 可以近似用 $1/(t+1)$ 表示。

物体的环境适应性 S 与特定的物体和特定的环境作用有关。同一物体对有的环境作用存在环境适应性,对有的环境作用不存在环境适应性,需要针对具体的变化过程确定。多数物体对多数环境作用存在适应性,特别是生物体,一般都存在很强的环境适应性。正是生物体的这个环境适应性,成为达尔文进化论的生物进化的动力。

部分非生物体的环境适应性依然存在。如拉伸金属的冷作硬化,就是对拉伸作用的一种适应;固体材料的蠕变,减缓了外部应力、应变作用,就是对外部应力、应变作用的适应。

1.4 环境响应性

定义3:组成物体的所有粒子中,在环境作用下部分或全部粒子产生相应变化的现象,叫做物体的环境响应性 U 。物体的环境响应性 U 可以用式(3)表示:

$$U = \left\{ \begin{matrix} 1 \\ W(T) \end{matrix} \right. \quad (3)$$

式中: $W(T)$ 为活化粒子浓度。物体所有粒子都响应时,物体的环境响应性 $U \equiv 1$; 只有部分粒子响应时,物体的环境响应性 U 等于活化粒子浓度。

一些环境作用于物体上时,组成物体的所有粒子都会响应这个环境作用。如力作用于自由物体时,组成物体的所有粒子都会产生加速度。另一些环境作用于物体上时,组成物体的所有粒子中,只有部分粒子会响应这个环境作用。如常温环境下塑料的热老化过程中,只有能级很高的极少数塑料分子,才会分解老化。当组成物体的所有粒子都响应环境作用时,相当于全部粒子都是活化粒子, $W(T) \equiv 1$ 。

1.5 活化粒子浓度

定义4:粒子能级 ε_n 高于某个特征能量值 E_p 的粒子称为活化粒子。

假设1:组成物体的所有粒子中,能够产生物理化学变化的活化粒子的特征能量值 E_p ,由与温度无关的 E_0 和与温度有关的 E_T 两部分组成。可以用一个函数来描述温度有关的 E_T ,函数的自变量为热力学温度,它与组成物体的粒子间相互作用有关,可以通过实验数据确定。作为一个近似的估计, E_T 可以用温度的二次函数表示。即:

$$E_p = E_0 + E_T \approx E_0 + fT^2 + gT \quad (4)$$

式中: g, f 为常数; T 为热力学温度; E_p 为特征能量值; E_0 为 E_p 中与温度无关的部分; E_T 为 E_p 中与温度有关的部分。

定义5:组成物体的所有粒子中,活化粒子数 N_0 占总粒子数 N 的比,称为物体的活化粒子浓度 $W(T)$ 。

$$W(T) = \frac{N_0}{N} \quad (5)$$

活化粒子浓度与温度有关,可以通过统计物理进行计算。式(6)可以近似表示固体、液体、气体的活化粒子浓度 W :

$$W(T) \approx e^{\frac{E_p}{kT}} \quad (6)$$

1.6 变化重复性

定义6:组成物体的所有粒子中,已经发生变化的粒子数占有所有粒子数的比,称为物体的变化进程。简称变化进程 P ,它是一个 $0 \sim 1$ 之间的无量纲数。所有粒子都未发生变化时,变化进程 $P=0$;所有粒子都发生变化时,变化进程 $P=1$;部分粒子发生变化时,变化进程 P 在 0 和 1 之间。

变化进程 P 的重要性在于:相同活化粒子浓度可能具有不同的变化速度。因为随着变化的进行,活化粒子中有一部分已经产生了变化,这些粒子对变化速率是没有贡献的,只有未产生变化的活化粒子,才对变化速度产生影响。

变化进程 P 是一个微观量,难以测量。一个具体的物理化学变化过程,只能用一个宏观的物理量来描述变化进行的过程,这个物理量必须与变化进程 P 相对应。

定义7:组成物体的所有粒子中,与变化进程 P 成线性对应关系的宏观物理量,称为物体的变化度量值。简称变化度量值 I ,即:

$$I(t, T) = K \times P(t, T) + C \quad (7)$$

式中: C, K 为常数。

定义8:组成物体的所有粒子,在环境作用下单次或多次产生变化的现象,叫做物体的变化重复性 Q 。

组成物体的粒子,有的只能产生一次变化,有的可以无限次产生变化,这将影响活化粒子浓度的大小,需要区分。

当组成物体的所有粒子只能产生1次变化,如氯酸钾分解成氯化钾和氧气的变化过程中,氯酸钾分子只能变化1次,这时物体的活化粒子中未发生变化部分的浓度可以表示为:

$$Q(t, T) = 1 - P(t, T) \quad (8)$$

当组成物体的所有粒子可以无限次产生变化时,如组成物体的一个粒子在环境作用下产生位置移动,这个粒子的位置移动可以产生多次,相当于 $P(t, T) \equiv 0$ 。这时物体的活化粒子中不存在发生变化部分,故 $Q(t, T) \equiv 1$ 。物体的变化重复性 Q 可以用式(9)表示:

$$Q = \begin{cases} 1 \\ 1 - P \end{cases} = \begin{cases} 1 \\ \frac{K + C - I(t, T)}{K} \end{cases} \quad (9)$$

可以无限次产生变化的物体 $Q \equiv 1$,只能产生1次变化的物体由式(9)确定。

1.7 环境作用动力学方程

假设2:在物体的宏观变化过程中,物体的变化进程 P 对时间 t 的导数,与环境作用 σ 、物体的环境适应性 S 、物体的环境响应性 U 、物体的变化重复性 Q 的积成正比。即:

$$\frac{dP(t, T)}{dt} = j \times S(t) \times U(T) \times Q(t, T) \times \sigma \quad (10)$$

式中: j 为比例系数,同时平衡量纲。

2 理论模型的应用

2.1 应用特点

环境作用动力学的应用范围为:由大量微观粒子

组成的物体,在影响物体变化过程的有效环境作用下,变化过程的定量描述。

针对具体的物体和环境作用,首先应该确定物体变化过程中物体的环境适应性、物体的环境响应性、物体的变化重复性等特征,对式(2),(3),(9)作出选择。然后选择描述物体变化过程的变化度量值 I ,并确定环境作用 σ 和式(7)的具体函数。确定环境作用 σ 时,应考虑到环境作用 σ 可以是时间和温度的函数,也可以是恒定的常数,还可以随变化度量值 I 或变化进程 P 变化。确定式(7)的具体函数时,应考虑到变化开始时的变化度量值 I 和变化结束时的变化度量值 I 。

最后,带入式(10)得到常微分方程,求解得到变化度量值 I 。对于简单的变化过程,可以得到函数通解,由具体的实验数据确定通解系数;对于复杂的变化过程,只能得到数值解。

2.2 外力 F 作用下物体的运动

以物体的速度 v 为变化度量值,环境作用 σ 为外力 F 。组成物体的全部粒子对外力作用都产生加速度, $U=1$;粒子可以无限次产生速度变化, $Q=1$;物体对外力作用不存在适应性, $S=1$ 。应用式(10)有:

$$\frac{dI}{dt} = j \times \sigma \quad (11)$$

令 $j=1/m$, $\sigma=F$, $dV/dt=a$,有:

$$F=m \times a \quad (12)$$

2.3 双分子基元化学反应

以生成物浓度 C_C 为变化度量值,环境作用 σ 为质量作用,即两分子浓度的积 $C_A \cdot C_B$ 。物体对质量作用不存在适应性, $S=1$ 。假定组成物体的全部粒子可以无限次产生反应,故 $Q=1$;应用式(10)有:

$$\frac{dC_C}{dt} = j \times W(T) \times C_A \times C_B \quad (13)$$

令 $j=1$, $dC_C/dt=v$, ,并代入式(13),有:

$$v = e^{-E_a/RT} \times C_A \times C_B \quad (14)$$

假定组成物体的全部粒子只能产生1次反应,故 $Q=1-C_C/K$ 。应用式(10)有:

$$\frac{dC_C}{dt} = j \times W(T) \times (1 - \frac{1}{K} C_C) \times C_A \times C_B \quad (15)$$

令 $j=1$, $dC_C/dt=v$,并代入式(13)。有:

$$v = e^{-E_a/RT} \times (1 - \frac{1}{K} C_C) \times C_A \times C_B \quad (16)$$

式中: K 由式(7)决定。式(14)与化学动力学双分

子基元反应速率方程一致,式(14)在反应初期与式(14)近似,后期存在差异。

3 结论

环境作用动力学能够描述宏观物体在环境作用下的变化过程,物体仅限于由大量微观粒子组成的宏观物体,变化过程不仅限于物理变化过程和化学变化过程。

宏观物体在环境作用下的变化过程,虽然极其复杂,但只要能够准确描述宏观物体所受的环境作用,确定宏观物体变化过程的3个特征(物体的环境适应性、物体的环境响应性、物体的变化重复性),就可以应用环境作用动力学描述其变化过程。

新的环境作用动力学理论模型涵盖了蠕变动力学理论模型和原有的环境作用动力学理论模型,动力学方程的物理意义更加明确,方便人们针对具体的变化过程进行应用。

参考文献:

- [1] PETER ATKINS, JULIO de PAULA. Atkins' Physical Chemical[M]. Beijing: Higher Education Press, 2009.
- [2] CHENG H S, HOU TT, FENG Y P. Polymer Physics Aging Score Rank Model[J]. Scientia Sinica, 2010, 40(10): 1267—1274.
- [3] HILLES H M, ORTEGA F, RUBIO R G, et al. Long-time Relaxation Dynamics of Langmuir Films of a Glass-forming Polymer: Evidence of Glasslike Dynamics in Two Dimensions[J]. Physical review Letters, 2004, 92(25): 255503.
- [4] GILLENA K T, BERNSTEIN R, WILSON M H. Predicting and Confirming the Lifetime of O-rings[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005 (87): 257—270.
- [5] BOUALEM N, SEREIR Z. Accelerated Aging of Unidirectional Hybrid Composites under the Long-term Elevated Temperature and Moisture Concentration[J]. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2011(55): 68—75.
- [6] DUSAN KRAJCINOVIC, ANTONIO RINALDI. Thermodynamics and Statistical Physics of Damage Processes in Quasi-ductile Solids[J]. Mechanics of Materials, 2005(37): 299—315.
- [7] GALWEY K ANDREW, BROWN E MICHAEL. Application of the Arrhenius Equation to Solid State Kinetics: Can This be Justified[J]. Thermochimica Acta, 2002, 286: 91—98
- [8] 陈宏善, 侯婷婷, 冯养平. 聚合物物理老化的分数阶模型[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2010, 40(10): 1267—

(下转第74页)

- WANG Jian-zhang, YAN Feng-yuan, XUE Qun-ji. Tribological Behaviors of Some Polymeric Materials in Sea Water[J]. Chinese Science Bulletin, 2009(22): 3558—3564.
- [6] 袁成清, 严新平, 白秀琴. 试论海洋摩擦学的内涵、研究范畴及其研究进展[J]. 机械工程学报, 2013(19): 95—103.
- YUAN Cheng-qing, YAN Xin-ping, BAI Xiu-qin. Discussion on Connotation and Research Scopes of Ocean Tribology and Its Research Progress[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2013(19): 95—103.
- [7] 姜晓霞, 李诗卓, 李曙. 金属的腐蚀磨损[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- JIANG Xiao-xia, LI Shi-zhuo, LI Shu. Corrosive Wear of Metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [8] 任哲. KFRP 在盐水环境下腐蚀与摩擦磨损性能研究及寿命预测[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- REN Zhe. The Research of Corrosion Friction and Wear Properties and Life Prediction of KERP Under Salt Water[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [9] KIM M H, RHEE K Y, PARK S J. Plasma Treatment and Its Effects on the Tribological Behavior of Basalt/Epoxy Woven Composites in a Marine Environment[J]. Polymers and Polymer Composites, 2011, (1): 29—34.
- [10] 陈君, 阎逢元, 王建章. 海水环境下 TC₄ 钛合金腐蚀磨损性能的研究[J]. 摩擦学学报, 2012, 32(1): 1—6.
- CHEN Jun, YAN Feng-yuan, WANG Jian-zhang. Corrosion Wear Properties of TC₄ Titanium Alloy in Artificial Seawater[J]. Tribology, 2012, 32(1): 1—6.
- [11] ASSI F, BOHNI H. Study of Wear-Corrosion Synergy with a New Microelectrochemical Technique[J]. Wear, 1999 (1): 505—514.
- [12] IWABUCHI A, LEE J W, UCHIDATE M. Synergistic Effect of Fretting Wear and Sliding Wear of Co-alloy and Ti-alloy in Hanks' Solution[J]. Wear, 2007(1-6): 492—500.
- [13] IWABUCHI A, SONODA T, YASHIRO H, et al. Application of Potential Pulse Method to the Corrosion Behavior of the Fresh Surface Formed by Scratching and Sliding in Corrosive Wear[J]. Wear, 1999(1): 181—189.
- [14] 裴召辉. 可控气氛摩擦试验机研制及聚合物材料在不同气氛中摩擦学性能研究[D]. 北京: 机械科学研究总院, 2009.
- PEI Zhao-hui. Development of Atmosphere Controlled Tribometer and Study on Tribological Properties of Polymers in Different Gases[D]. Beijing: China Academy of Machinery Science and Technology, 2009.

(上接第 18 页)

- 1274.
- CHEN Hong-shan, HOU Ting-ting, FENG Yang-ping. Fractional Model for the Physical Aging of Polymers[J]. Scientia Sinica (Physica Mechanica & Astronomica), 2010, 40(10): 1267—1274.
- [9] 封先河. 蠕变动力学模型及其在弹簧蠕变中的应用[J]. 科学通报, 2012, 57(25): 2354—2358.
- FENG Xian-he. Creep Dynamic Model and Its Application to the Creep of Spring[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(25): 2354—2358.
- [10] 封先河, 魏小琴. 压缩氟硅橡胶 O 形密封圈蠕变/老化行为研究[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2014, 44(5): 486—491.
- FENG Xian-he, WEI Xiao-qin. Creep/Aging Behavior Study of Compressed Fluorinated Silicone Rubber O Ring[J]. Scientia Sinica (Physica Mechanica & Astronomica), 2014, 44(5): 486—491.
- [11] 封先河. 环境作用动力学及其在武器装备定寿延寿中的应用[J]. 装备环境工程, 2014, 11(4): 23—28.
- FENG Xian-he. Dynamics of Environmental Effect and Its Application in Weapon Service Life Determination and Extension[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(4): 23—28.
- [12] 王登霞, 李晖, 孙岩, 等. HNBR 自然老化规律及储存寿命预测研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(6): 23—28.
- WANG Deng-xia, LI Hui, SUN Yan, et al. Weather Aging of HNBR and Its Storage Life Prediction[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6): 23—28.
- [13] 孙伟星, 刘山尖, 欧阳昕, 等. 橡胶隔振器寿命预测及加速试验研究进展[J]. 装备环境工程, 2013, 10(1): 57—60.
- SUN Wei-xing, LIU Shan-jian, OUYANG Xin, et al. Advances in Fatigue Life Prediction and Accelerated Test of Rubber Vibration Isolator[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(1): 57—60.
- [14] 陈宏善, 侯婷婷, 冯养平. 聚合物物理老化的分数阶模型[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2010, 40(10): 1267—1274.
- CHENG Hong-shan, HOU Ting-ting, FENG Yang-ping. Polymer Physics Aging Score Rank Model[J]. Scientia Sinica (Physica Mechanica & Astronomica), 2010, 40(10): 1267—1274.
- [15] GREENFIELD P. Creep of Metals at High Temperature[M]. London: Mills & Boon Ltd., 1972.
- [16] HOANG ERIC M, LOWE David. Lifetime Prediction of a Blue PE100 Water Pipe[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93: 1496—1503.