非平衡過程における熱極性物質の構成式*

高 橋 邦 弘^{*1}Constitutive Equations of Thermopolar Materials
in Nonequilibrium Conditions

Kunihiro TAKAHASHI

The Cosserat continuum theory or theory of polar materials intends to reflect the effects of microscopic structures into the macroscopic behavior of materials. In contrast with the effects of mechanical microstructures of these theories, in this paper, thermodynamical microstructures are taken into consideration. A previous report called these materials "thermopolar materials". The Clausius-Duhem inequality is introduced, including the terms of the temperature gradient. Using this inequality, constitutive equations are obtained, and it is made clear that the values of stresses or thermodynamical quantities under nonequilibrium conditions are different from the values under local equilibrium conditions. Also, in the constitutive equation for stress, "temperature gradient stress" of a positive value is introduced.

Key Words: Constitutive Equation, Material Design, Thermal Stress, Thermal Shock, Polar material, Generalized Continuum, Thermodynamics, Nonequilibrium, Entropy

1. ま え が き

連続体の一点に広がりをもたせて、その点の並進運動のほかに回転および変形などの自由度を追加した一般化連続体については数多くの研究がなされている^{(1)~(3)}。一般化連続体の力学には、偶応力などにより微視的な自由度を導入した理論、ひずみこう配により非局所性を考慮した体系、および転位論や弾塑性論に関する配置の複雑性に基づくものなどがあるといわれている⁽⁴⁾。しかしながらこれらはいずれも幾何学的あるいは力学的な非局所性に関するものであって、その基礎となる熱力学的な議論において、温度やエントロピーなどの熱力学的諸量の非局所性を論ずるには至っていない。著者は前報⁽⁵⁾において、これら熱力学的諸量に関しても非局所性を導入し、微視的体積中における諸量の直線的な変化を考慮した熱極性物質なる概念を提案した。本論文においてはこれをさらに展開し、Clausius-Duhemの不等式を導出し、応力に関する構成式の形式を得ようとするものである。

一方、熱力学の分野に目を転ずると、定常かつ平衡

な状態を対象とする従来の熱力学を拡張し、体系の变化していく過程を記述しようとする非平衡熱力学の発展が目覚ましい。しかしながらこの非平衡熱力学においても、局所的には平衡状態であるという前提、すなわち局所平衡の仮定⁽⁶⁾を用いており、強い非平衡過程を表現するには困難を残している。この仮定を前提とするかぎり、温度あるいはエントロピーなどの定義に不確実性を残すことになる。

Rational Thermodynamics⁽⁷⁾においては局所平衡の概念によらず、基本的な量の定義の問題としてこれを回避している。Müller⁽⁸⁾は非平衡過程における温度を平衡状態の温度と区別して新たな見解を得ており、さらに Suhubi⁽⁹⁾もこの考え方にたって検討を行っている。一方、Eringen⁽¹⁰⁾は状態量としてのエントロピーに、非平衡エントロピーを和の形で補正する試みを行っている。これらに加えて、最近、広義不可逆熱力学(Extended Irreversible Thermodynamics: EIT⁽¹¹⁾⁽¹²⁾)が提唱され、非平衡過程を表現する独立変数として、従来の状態量以外の量、例えば熱流束などを導入し、かなりの成功を収めるなど、これまでに多くの研究がなされている⁽¹³⁾。

本論文においては、前報⁽⁵⁾で展開した熱力学的非局所効果が、これらの非平衡現象を記述するのに適して

* 原稿受付 平成3年4月2日。

^{*1} 正員、慶應義塾大学理工学部 (〒223 横浜市港北区日吉3-14-1)。

いることを示し、非平衡過程における応力などの諸量の値が、局所平衡を前提にした場合と数値的に異なっていることを論ずる。この基礎概念を適用し、応力に関する構成式について論ずるのが本論文の主題である。また同時に、上述の非平衡熱力学における問題点に対して解決策を講じることも念頭においた。熱力学的な量はあくまでも平衡状態における平均量として定義されているからである。なおここでは熱力学諸量に関する非局所性のみに注目し、幾何学的あるいは力学的諸量に関する非局所性については触れていない。

2. 熱極性物質の概念

本章では前報⁽⁵⁾の考え方をまとめておきたい。熱力学的な量は元来が平均量であって、物体内の一点における情報だけでその点の値が定義されてはいない。一点の周囲に広がりを考え、その領域での平均値を一点の値として付与している。一点に広がりを考えるという概念を巨視的力学の範囲でとらえようとするのが本研究の立場である。

まず体積 v をもつ連続体内部の一点の周囲に微小な広がりをもたせ、ある時刻 t におけるその微小部分の体積を dv とする。その微小体積を一つの連続体とみなして、その中にもうひとつ下位の階層の微小体積を考え、それを dv' とする。

$$v = \int_v dv, dv = \int_{dv} dv' \quad \dots\dots\dots (1)$$

広がりをもった点の内部 dv では局所平衡の条件が満たされていると考える。したがってそこでは、熱力学第1および第2法則は通常の式で表され、 dv 内部の任意点において、空間表示で次のように記すことができる。

$$\rho' \dot{\epsilon}' = \mathbf{T}' \cdot \mathbf{D}' - \text{div}' \mathbf{q}' + \rho' r' \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\theta' \rho' \dot{\eta}' \geq -\text{div}' \mathbf{q}' + \rho' r' + \frac{\mathbf{q}' \cdot \text{grad}' \theta'}{\theta'} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 dv の内部を構成する点に関する量に $'$ を付して区別した。 ρ' は密度、 ϵ' は比内部エネルギー、 $\mathbf{T}'$ はCauchy 応力、 $\mathbf{D}'$ は変形速度テンソル、 $\mathbf{q}'$ は熱流束であり、 r' は放射熱である。 η' はエントロピー密度、 θ' は温度である。記号の上に付した点 $'$ は物質時間導関数を示している。 grad' および div' は各々 dv の内部における、空間表示によるこう配と発散を意味している。本論文を通じて斜字体の英文字で空間表示による量を示し、立字体で物質表示された量を表すことにする。ギリシャ文字は立字体と斜字体を区別せず、ギリシャ文字による量の表示法はその都度指定することに

する。またローマ小文字および大文字の添字はそれぞれ空間および物質座標の基底に関する指標である。また本論文では、2個のテンソル $\mathbf{A}$ と $\mathbf{B}$ の内積を $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$ で示している。これは指標表示で $A^i B_i$ なるスカラーである。ここで総和規約を用いて表示したが、以下も同様である。またテンソル $\mathbf{A}$ とベクトル $\mathbf{u}$ の積 $\mathbf{A}\mathbf{u}$ は指標表示で $A^i u_i$ を示す。

式(2)、(3)は dv' で成立する式であるので、これを上の階層の微小領域 dv の中で積分平均をとり、さらにそれを全体の体積 v について積分する。例えば式(2)の左辺については次のとおりである。

$$\int_v \int_{dv} \rho' \dot{\epsilon}' dv'$$

はじめに dv 内における積分平均を求めるが、量によって体積平均をとる場合と、質量平均をとる場合とに分けられる。まず平均の定義を次のように定めている。 dv' 内におけるある量 A' をスカラー、ベクトルまたは2階のテンソルとし、これを平均量とそれからの変動量に分ける。体積平均を A_{vol} と書き、質量平均を A_{mass} と記し、記号 $\sim$ は平均からの変動量を示す。

$$A' = A_{\text{vol}} + \tilde{A}_{\text{vol}} = A_{\text{mass}} + \tilde{A}_{\text{mass}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\int_{dv} A' dv' \equiv A_{\text{vol}} dv, \int_{dv} \tilde{A}_{\text{vol}} dv' = 0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\int_{dv} A' \rho' dv' \equiv A_{\text{mass}} \rho_{\text{vol}} dv, \int_{dv} \tilde{A}_{\text{mass}} \rho' dv' = 0 \quad \dots\dots\dots (6)$$

密度、熱流束および温度は体積平均をとり、放射熱、比内部エネルギーおよびエントロピー密度は質量平均をとることとし、以降は添字を外して使用する。

$$\rho \equiv \rho_{\text{vol}}, \mathbf{q} \equiv \mathbf{q}_{\text{vol}}, \theta \equiv \theta_{\text{vol}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$r \equiv r_{\text{mass}}, \epsilon \equiv \epsilon_{\text{mass}}, \eta \equiv \eta_{\text{mass}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

これは同時に次のことを意味している。

$$\rho r = (\rho r)_{\text{vol}}, \rho \epsilon = (\rho \epsilon)_{\text{vol}}, \rho \eta = (\rho \eta)_{\text{vol}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

このような dv 内における平均化の操作により、熱力学第1および第2法則は以下の形で表現することができる〔前報の式(33)および式(67)₂〕。

$$\rho \dot{\epsilon} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{D} - \text{div} \mathbf{q} + \rho r \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\begin{aligned} \theta \rho \dot{\eta} \geq & (-\text{div} \mathbf{q} + \rho r) \left(1 + \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{J} \mathbf{q}}{\theta^2} \right) \\ & + \mathbf{q} \cdot \frac{\mathbf{q}}{\theta} \left(1 + 3 \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{J} \mathbf{q}}{\theta^2} \right) - 2(\text{grad} \mathbf{q}) \cdot \frac{\mathbf{q} \otimes \mathbf{J} \mathbf{q}}{\theta^2} \\ & - \{\text{grad}(\rho r)\} \cdot \frac{\mathbf{J} \mathbf{q}}{\theta} \quad \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

ここで $\otimes$ はテンソル積であり、また

$$\mathbf{g} \equiv \text{grad} \theta \quad \dots\dots\dots (12)$$

とおいた。 $\mathbf{J}$ は二次モーメントであり、

$$\mathbf{J} dv \equiv \int_{dv} \mathbf{z}' \otimes \mathbf{z}' dv' \quad \dots\dots\dots (13)$$

で定義した。ここで $\mathbf{z}'$ は dv の図心を原点とする、 dv 内の位置ベクトルである。式(13)の値は力学的な極性物質と同様、理論的に求めることを期待するのではなく、当面は内部構造の観察、あるいは実験的に求めるべきものである。式(2)、(3)と式(10)、(11)を見比べることによって、平均化の操作は第1法則に対して形式的には影響を与えないものの、第2法則に対してはかなりの項を付加する効果のあることがわかる。なおこれらの式の導出に際し、微小体積の内部における熱力学的諸量の変動は、微小体積内では直線的であることを仮定している。

さらに熱力学的諸量の微小体積内でのこの配は、体積平均量の巨視的この配に等しいとする「この配を制限した熱極性物質」の仮定を導入している。この仮定は以下のように記述できる。

$$\text{grad}' A' = (\text{grad}' A')_{\mathbf{z}'=0} = \text{grad} A_{\text{vol}} \quad (14)$$

$$\text{div}' A' = (\text{div}' A')_{\mathbf{z}'=0} = \text{div} A_{\text{vol}} \quad (15)$$

これは通常の極性物質における「回転を拘束した極性物質」の仮定に対応するものである。以上が前報の内容の要約である。

非平衡熱力学においてよく行われているように、熱放射 r を無視し、上述の式(10)、(11)を指標表示して整理すると次のようになる。

$$\rho \dot{\epsilon} = T^{\mu} D_{ij} - q^i |_{,i} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \theta \rho \dot{\eta} \geq & -q^i |_{,i} \left(1 + \frac{\theta_p \theta_{,q}}{\theta^2} J^{pq} \right) \\ & + q^i \frac{\theta_{,i}}{\theta} \left(1 + 3 \frac{\theta_p \theta_{,q}}{\theta^2} J^{pq} \right) \\ & - 2q^i |_{,p} \frac{\theta_{,i} \theta_{,q}}{\theta^2} J^{pq} \quad (17) \end{aligned}$$

記号 $|$ は共変微分を示し、指標の前の記号 $_{,i}$ は偏微分を表している。

ここで前報に対する補足を加えておきたい。式(7)および式(9)によれば、熱力学的な量の平均はいずれも体積平均とみることができる。よって平均値からのゆらぎを1次で近似した場合、微小体積の図心を座標

図1 微小体積 dv の図心と重心

原点にとる必要がある。微小体積 dv の重心位置を占める粒子(物質点)は、変形中でも常に重心位置にあることが文献(3)に証明されているが、図心に関してはこの性質は成立しない。しかし微小体積の内部において一様変形を前提とすれば、図心に関しても同様な事実のあることが以下のようにして証明できる。

図1に dv の図心と重心の位置を示す。図心の定義により次式が成立する。

$$\int_{dv} \mathbf{z}' dv' = 0 \quad (18)$$

ここで $\mathbf{z}'$ 、 dv' および dv の変形前の量をそれぞれ $\mathbf{Z}'$ 、 dV' および dV で示し、同様な積分を考える。このときも、

$$\begin{aligned} \int_{dv} \mathbf{Z}' dV' &= \int_{dv} \mathbf{F}'^{-1} \mathbf{z}' J'^{-1} dv' \\ &= \mathbf{F}'^{-1} J'^{-1} \int_{dv} \mathbf{z}' dv' = 0 \quad (19) \end{aligned}$$

となり、変形前においても $\mathbf{Z}'$ の原点は dV' の図心にあることがわかる。ここで $\mathbf{F}'$ は変形この配であるが、前報では dv 内で一様変形を仮定しているためその内部では一定値となり、かつ

$$\mathbf{z}' = \mathbf{F}' \mathbf{Z}' \quad (20)$$

なる関係がある。また、

$$dv' = J' dV', J' \equiv \det \mathbf{F}' \quad (21)$$

とおいている。 J' も dv 内で一定である。

3. 熱極性物質に関する Clausius-Duhem の不等式とそれからの帰結

式(16)および式(17)を連立させることにより、空間表示の Clausius-Duhem の不等式が得られる。

$$\begin{aligned} \theta \rho \dot{\eta} \geq & (\rho \dot{\epsilon} - T^{\mu} D_{ij}) \left(1 + \frac{\theta_p \theta_{,q}}{\theta^2} J^{pq} \right) \\ & + q^i \frac{\theta_{,i}}{\theta} \left(1 + 3 \frac{\theta_p \theta_{,q}}{\theta^2} J^{pq} \right) - 2q^i |_{,p} \frac{\theta_{,i} \theta_{,q}}{\theta^2} J^{pq} \quad (22) \end{aligned}$$

熱的な極性を考慮したために J^{pq} に関する項が付加されている。通常の連続体の場合には、上式の右辺は第1括弧内のみとなる。さらにこの式を物質表示するために各項を全体積にわたり積分する。

はじめに次の関係に注意しておく。式(13)より、

$$\begin{aligned} \frac{\theta_p \theta_{,q}}{\theta^2} J^{pq} dv &= \frac{1}{\theta^2} \int_{dv} \theta'_{,p} z'^p \theta'_{,q} z'^q dv' \\ &= \frac{1}{\theta^2} \theta_p \theta_{,q} \int_{dv} Z'^p Z'^q J' dV' \\ &= \frac{1}{\theta^2} \theta_p \theta_{,q} J' J'^{pq} dV \\ &= \frac{\theta_p \theta_{,q}}{\theta^2} J' J'^{pq} dV \quad (23) \end{aligned}$$

である。ここで式(14)より得られる下記の関係を用い

た。また z' および Z' は微小量であるとしている。

$$\begin{aligned}\theta_{,p} z'^{p'} &= \theta'_{,p'} z'^{p'} = \frac{\partial \theta'}{\partial z'^{p'}} z'^{p'} \\ &= \frac{\partial \theta'}{\partial Z'^{p'}} \frac{\partial Z'^{p'}}{\partial z'^{p'}} z'^{p'} = \frac{\partial \theta'}{\partial Z'^{p'}} Z'^{p'} \\ &= \theta'_{,p'} Z'^{p'} = \theta_{,p} Z'^{p'} \dots\dots\dots (24)\end{aligned}$$

一方、物質座標における二次モーメント J の定義は、式(13)の空間座標における定義と同様であり、指標表示すれば次のようになる。

$$J^{p'q'} dV = \int_{dv} Z'^{p'} Z'^{q'} dV' \dots\dots\dots (25)$$

この量はすでに微小体積内で積分されているので巨視的な量である。よって、

$$J^{p'q'} \equiv J^{pq} \dots\dots\dots (26)$$

としても構わない。

式(22)の左辺の全体積にわたる積分を、物質体積に関する積分に直して表示すると、

$$\int_v \rho \theta \dot{\eta} dv = \int_v \rho_0 \theta \dot{\eta} dV \dots\dots\dots (27)$$

となる。変形前後の体積を各々 V および v においている。また右辺の ρ_0 は変形前の微小体積 dV に関する体積平均密度である。

以下順次、式(23)などを用いて、式(22)の右辺の各項を全体積で積分し、それを物質体積に関する積分に直しておく。はじめに、

$$\begin{aligned}\int_v \rho \dot{\epsilon} \left(1 + \frac{\theta_{,p} \theta_{,q}}{\theta^2} J^{pq}\right) dv \\ = \int_v \rho_0 \dot{\epsilon} \left(1 + \frac{\theta_{,p} \theta_{,q}}{\theta^2} J^{pq}\right) dV \dots\dots\dots (28)\end{aligned}$$

が得られ、また、

$$\begin{aligned}- \int_v T^{\mu} D_{\mu} \left(1 + \frac{\theta_{,p} \theta_{,q}}{\theta^2} J^{pq}\right) dv \\ = - \int_v T^{\mu} \dot{E}_{\mu} \left(1 + \frac{\theta_{,p} \theta_{,q}}{\theta^2} J^{pq}\right) dV \dots\dots\dots (29)\end{aligned}$$

である。ここで T^{μ} は第2種 Piola-Kirchhoff 応力であり、Cauchy 応力 T^{μ} によって次のように表される。

$$T^{\mu} = J Z'^{\mu}{}_{,i} Z'^i{}_{,j} T^{ij} \dots\dots\dots (30)$$

Z' は変形前の微小体積 dV の図心位置の位置ベクトルである。また F を微小体積の図心位置の変形こう配として、

$$J \equiv \det F \dots\dots\dots (31)$$

とにおいている。 E^{μ} は Green のひずみテンソルである。さらに、

$$\begin{aligned}\int_v q^i \frac{\theta_{,i}}{\theta} \left(1 + 3 \frac{\theta_{,p} \theta_{,q}}{\theta^2} J^{pq}\right) dv \\ = \int_v q^i \frac{\theta_{,i}}{\theta} \left(1 + 3 \frac{\theta_{,p} \theta_{,q}}{\theta^2} J^{pq}\right) dV \dots\dots\dots (32)\end{aligned}$$

となる。 q^i は物質表示の熱流束であり、空間表示の熱流束 q^i によって次のように表される。

$$q^i = J Z'^i{}_{,j} q'^j \dots\dots\dots (33)$$

式(22)の最後の項の積分、

$$-2 \int_v q^i |_{,p} \frac{\theta_{,i} \theta_{,q}}{\theta^2} J^{pq} dv$$

は、こう配の制限の仮定などを用いて変形を進めた後の形であるので、変形する前の形、

$$\int_v \int_{dv} \theta \frac{\bar{q}^i}{(\theta + \bar{\theta})^2} \theta'_{,i'} dv'$$

に戻る必要がある。これは前報⁽⁵⁾における式(63)の第3辺第2項に θ を乗じた式に相当する。上に波線を付した量は、式(4)で示したように変動量を表している。これに、

$$\theta'_{,i'} = \theta'_{,i'} Z'^i{}_{,j'} \dots\dots\dots (34)$$

$$\bar{\theta} = \theta'_{,i'} z'^i{}_{,j'} = \theta'_{,q'} Z'^q{}_{,i'} z'^i{}_{,j'} = \theta'_{,q'} Z'^q{}_{,j'} \dots\dots\dots (35)$$

$$\bar{q}^{i'} = q^{i'} |_{,j'} z'^j{}_{,j'} = q^{i'} |_{,p'} Z'^p{}_{,j'} z'^j{}_{,j'} = q^{i'} |_{,p'} Z'^p{}_{,j'} \dots\dots\dots (36)$$

なる関係を代入し、さらに次式のごとくゆらぎの2次まで展開した式、

$$\frac{1}{(\theta + \bar{\theta})^2} = \frac{1}{\theta^2} \left\{ 1 - 2 \frac{\bar{\theta}}{\theta} + 3 \left(\frac{\bar{\theta}}{\theta} \right)^2 \right\} \dots\dots\dots (37)$$

を用いると次のようになる。

$$\begin{aligned}\int_v \int_{dv} \theta \frac{\bar{q}^i}{(\theta + \bar{\theta})^2} \theta'_{,i'} dv' &= \int_v \int_{dv} \theta \theta'_{,i'} Z'^i{}_{,j'} q'^j |_{,p'} Z'^p{}_{,j'} \frac{1}{\theta^2} \left(-2 \frac{\theta'_{,q'} Z'^q{}_{,j'}}{\theta} \right) dv' \\ &= -2 \int_v \int_{dv} (J' Z'^i{}_{,j'} q'^j |_{,p'}) \frac{\theta'_{,i'} \theta'_{,q'}}{\theta^2} Z'^p{}_{,j'} Z'^q{}_{,j'} dV' = -2 \int_v \int_{dv} q^{i'} |_{,p'} \frac{\theta'_{,i'} \theta'_{,q'}}{\theta^2} Z'^p{}_{,j'} Z'^q{}_{,j'} dV' \\ &= -2 \int_v q^i |_{,p} \frac{\theta_{,i} \theta_{,q}}{\theta^2} \int_{dv} Z'^p{}_{,j'} Z'^q{}_{,j'} dV' = -2 \int_v q^i |_{,p} \frac{\theta_{,i} \theta_{,q}}{\theta^2} J^{pq} dV \dots\dots\dots (38)\end{aligned}$$

この変形に際し、 dv 内では一様変形を仮定したことから、そこでの変形こう配ならびにその行列式 J' は定数であることを用いている。またこう配を制限する仮定も用いた。

式(22)に上で求めてきた式(27), (28), (29), (32)ならびに式(38)を代入する。さらにその関係が任意の dV で成立することから積分記号を外すと、次に示す物質表示による Clausius-Duhem の不等式が得られる。

$$\rho_0 \theta \dot{\eta} \geq (\rho_0 \dot{\varepsilon} - T'' \dot{E}_{II}) \left(1 + \frac{\theta_{,P} \theta_{,Q}}{\theta^2} J^{PQ} \right) + q' \frac{\theta_{,I}}{\theta} \left(1 + 3 \frac{\theta_{,P} \theta_{,Q}}{\theta^2} J^{PQ} \right) - 2 q' |_P \frac{\theta_{,I} \theta_{,Q}}{\theta^2} J^{PQ} \quad (39)$$

次に以下の量を定義する.

$$\gamma \equiv \frac{\theta_{,P} \theta_{,Q}}{\theta^2} J^{PQ} \quad (40)$$

$$\bar{\gamma} \equiv \theta^2 \gamma \quad (41)$$

式(40)で定義した γ は、温度こう配の程度を表す無次元の特性値である。これを用いれば Clausius-Duhem の不等式(39)は以下のように書くことができる。

$$\rho_0 \theta \dot{\eta} - \rho_0 \dot{\varepsilon} (1 + \gamma) + T'' \dot{E}_{II} (1 + \gamma) - q' \frac{\theta_{,I}}{\theta} (1 + 3\gamma) + 2q' |_P \frac{\theta_{,I} \theta_{,Q}}{\theta^2} J^{PQ} \geq 0 \quad (42)$$

さらに次の Legendre 変換を行う。

$$\psi = \varepsilon (1 + \gamma) - \theta \eta \quad (43)$$

よって、

$$\dot{\psi} = \dot{\varepsilon} (1 + \gamma) + \varepsilon \dot{\gamma} - \dot{\theta} \eta - \theta \dot{\eta} = \dot{\varepsilon} (1 + \gamma) - \left(\eta + 2\varepsilon \frac{\bar{\gamma}}{\theta^3} \right) \dot{\theta} - \theta \dot{\eta} + \varepsilon \frac{\dot{\bar{\gamma}}}{\theta^2} \quad (44)$$

である。熱極性を考慮しない場合には $\gamma = \bar{\gamma} = 0$ となり、 ψ は通常の Helmholtz の自由エネルギーに一致する。式(44)を用いて式(42)を書き直すと次式が得られる。

$$-\frac{\rho_0}{\theta} \left\{ \dot{\psi} + \left(\eta + 2\varepsilon \frac{\bar{\gamma}}{\theta^3} \right) \dot{\theta} \right\} + \rho_0 \varepsilon \frac{\dot{\bar{\gamma}}}{\theta^3} + T'' \dot{E}_{II} \frac{1}{\theta} \left(1 + \frac{\bar{\gamma}}{\theta^2} \right) - q' \frac{\theta_{,I}}{\theta^2} \left(1 + 3 \frac{\bar{\gamma}}{\theta^2} \right) + 2q' |_P \frac{\theta_{,I} \theta_{,Q}}{\theta^3} J^{PQ} \geq 0 \quad (45)$$

これが非平衡過程における Helmholtz の自由エネルギーを用いて表現した、Clausius-Duhem の不等式である。

式(45)における時間微分された項が時間発展に関する変数であるとみて、構成式の変数を次のようにおく。

$$\psi = \hat{\psi}(\theta, E_{II}, \bar{\gamma}) \quad (46)$$

$$\varepsilon = \hat{\varepsilon}(\theta, E_{II}, \bar{\gamma}) \quad (47)$$

$$\eta = \hat{\eta}(\theta, E_{II}, \bar{\gamma}) \quad (48)$$

$$T'' = \hat{T}''(\theta, E_{II}, \bar{\gamma}) \quad (49)$$

式(46)から式(49)を式(45)に代入して整理すると次式を得る。ここで式(41)によるおきかえを用いている。

$$\begin{aligned} & -\frac{\rho_0}{\theta} \left\{ \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \left(\eta + 2\varepsilon \frac{\bar{\gamma}}{\theta^3} \right) \dot{\theta} \right\} + \left\{ -\frac{\rho_0}{\theta} \frac{\partial \psi}{\partial E_{II}} + T'' \frac{1}{\theta} (1 + \gamma) \right\} \dot{E}_{II} - \frac{\rho_0}{\theta^3} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \bar{\gamma}} - \varepsilon \right) \dot{\bar{\gamma}} \\ & - q' \frac{\theta_{,I}}{\theta^2} (1 + 3\gamma) + 2q' |_P \frac{\theta_{,I} \theta_{,Q}}{\theta^3} J^{PQ} \geq 0 \quad (50) \end{aligned}$$

この式で、 $\dot{\theta}$ 、 $\dot{E}_{II}$ 、および $\dot{\bar{\gamma}}$ によってくくられた項は、いずれもこれらの3個の量の関数ではない。すなわちいずれも上の3個の量に関して線形であり、またその項以外に3個の量は含まれていないので、これらの項は零でなくてはならない。よって、

$$\eta = -\frac{\partial \psi}{\partial \theta} - 2\varepsilon \frac{\bar{\gamma}}{\theta^3} \quad (51)$$

$$T'' = \frac{\rho_0}{1 + \gamma} \frac{\partial \psi}{\partial E_{II}} \quad (52)$$

$$\varepsilon = \frac{\partial \psi}{\partial \bar{\gamma}} \quad (53)$$

なる関係式を得ることができる。

自由エネルギー ψ がもしも γ の関数でないとすると、式(53)から比内部エネルギー ε が零になるという不都合が生ずる。熱極性を考慮することによって、この新たな変数を付加することの必要性が明りようとなる。また同じ式(53)によって、 ε 自身も γ を変数に持つことがわかる。さらに ψ の γ 依存性を考慮すれば、

式(51)により η 、また式(52)により T'' も、変数として γ を必要とすることが明らかである。また式(51)および式(52)によって ψ が θ と E_{II} を変数としてとることも確認することができる。すなわち式(46)から式(49)で示した3個の変数のいずれも欠くことができないという結論が得られる。通常の非平衡熱力学⁽⁶⁾においては局所平衡の仮定を用いているので、非平衡過程においても変数は2個である。熱極性の概念を導入することにより、局所平衡の仮定を一步踏みだしたといえることができるであろう。

また式(51)、(52)および式(53)により、式(50)は次のようになる。

$$-q' \frac{\theta_{,I}}{\theta^2} (1 + 3\gamma) + 2q' |_P \frac{\theta_{,I} \theta_{,Q}}{\theta^3} J^{PQ} \geq 0 \quad (54)$$

4. 非平衡過程における諸量

4.1 非平衡過程における熱力学的諸量 上で述べてきたように、本論文における諸量は局所平衡を仮

定した場合の量に比し、変数の数が増加している。したがってある非平衡過程において、局所平衡の仮定のもとでの同一量は、本論文では別のいくつかの値をとりうるが、これはむしろ自然であろう。本節では熱力学的諸量の非平衡過程における値と、局所平衡状態の値の相違について論じ、次節で応力の値について論ずる。

式(46)から式(49)で示した変数のうち、非平衡を表現しているのは $\bar{\gamma}$ である。よって $\bar{\gamma}$ に関してこれらの式をべき級数展開する。このとき $\bar{\gamma}$ を式(41)により無次元化した γ を用いて、2 次までの展開を行う。

$$\psi = \psi_{=} + \gamma\psi_{>} + \gamma^2\psi_{>>} \quad \dots\dots\dots(55)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{=} + \gamma\varepsilon_{>} + \gamma^2\varepsilon_{>>} \quad \dots\dots\dots(56)$$

$$\eta = \eta_{=} + \gamma\eta_{>} + \gamma^2\eta_{>>} \quad \dots\dots\dots(57)$$

$$T'' = T''_{=} + \gamma T''_{>} + \gamma^2 T''_{>>} \quad \dots\dots\dots(58)$$

下添記号の平行線 $=$ は局所平衡状態での量を表す。また下添記号の $>$ または $>>$ は、非平衡過程における局所平衡からのずれを表現する量を示しており、各々 γ と γ^2 の展開係数である。これら下添記号付きの量はいずれも θ と E_{II} のみの関数である。

$$\begin{aligned} \psi_{=} &= \psi_{=}(\theta, E_{II}), & \psi_{>} &= \psi_{>}(\theta, E_{II}), \\ \psi_{>>} &= \psi_{>>}(\theta, E_{II}), \\ \varepsilon_{=} &= \varepsilon_{=}(\theta, E_{II}), & \varepsilon_{>} &= \varepsilon_{>}(\theta, E_{II}), & \varepsilon_{>>} &= \varepsilon_{>>}(\theta, E_{II}), \\ &\vdots & & \dots\dots\dots(59) \end{aligned}$$

対象とする物質に関する平衡状態における諸量は、その状態を指定することによって実験的に求めることができる。局所平衡の前提にたつたときの有利さはそこにもあるといえる。式(55)から式(58)までの左辺は非平衡における値を示しているが、それを右辺のように γ で展開したときの展開係数（記号 $>$ または $>>$ をもつ量）を、局所平衡を仮定したときの諸量（従来の熱力学における量）で表現できれば好ましい。以下の議論はこれを目的にしたものである。

式(53)に式(55)を代入する。

$$\varepsilon = \psi_{>} + 2\gamma\psi_{>>} \quad \dots\dots\dots(60)$$

式(60)と式(56)を見比べることによって次式を得る。

$$\varepsilon_{=} = \psi_{>} \quad \dots\dots\dots(61)$$

$$\varepsilon_{>} = 2\psi_{>>} \quad \dots\dots\dots(62)$$

しかし、さらに式(60)と式(56)の γ の2次項を見比べて、 $\varepsilon_{>>} = 0$ とすべきではない。本来は式(60)に2次項を補って考えるべきだからである。

次に式(51)に式(55)、(56)を代入する。

$$\begin{aligned} \eta &= -\frac{\partial\psi}{\partial\theta} - 2\varepsilon\frac{\gamma}{\theta} \\ &= -\left\{ \frac{\partial\psi_{=}}{\partial\theta} + \frac{\partial(\gamma\psi_{>})}{\partial\theta} + \frac{\partial(\gamma^2\psi_{>>})}{\partial\theta} \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &-2\frac{\gamma}{\theta}(\varepsilon_{=} + \gamma\varepsilon_{>} + \gamma^2\varepsilon_{>>}) \\ &= -\frac{\partial\psi_{=}}{\partial\theta} - \gamma\frac{\partial\varepsilon_{=}}{\partial\theta} - \frac{1}{2}\gamma^2\frac{\partial\varepsilon_{>}}{\partial\theta} - 2\gamma^3\frac{\varepsilon_{>>}}{\theta} \\ &\dots\dots\dots(63) \end{aligned}$$

ここで次の関係を用いた。

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\bar{\gamma}} = \frac{1}{\theta^2}, \quad \frac{\partial\gamma^2}{\partial\bar{\gamma}} = 2\frac{\gamma}{\theta^2} \quad \dots\dots\dots(64)$$

$$\frac{\partial\gamma}{\partial\theta} = -2\frac{\gamma}{\theta}, \quad \frac{\partial\gamma^2}{\partial\theta} = -4\frac{\gamma^2}{\theta} \quad \dots\dots\dots(65)$$

式(63)と式(57)を比較することにより、

$$\eta_{=} = -\frac{\partial\psi_{=}}{\partial\theta} \quad \dots\dots\dots(66)$$

$$\eta_{>} = -\frac{\partial\varepsilon_{=}}{\partial\theta} \equiv -C_v \quad \dots\dots\dots(67)$$

$$\eta_{>>} = -\frac{1}{2}\frac{\partial\varepsilon_{>}}{\partial\theta} \quad \dots\dots\dots(68)$$

なる式が得られる。式(66)は局所平衡状態における関係に一致する。また式(67)の C_v は単位温度上昇に伴う内部エネルギーの増加である。 $\varepsilon_{=}$ は温度 θ とひずみ E_{II} のみによって定まる局所平衡状態量であって、 $\partial\varepsilon_{=}/\partial\theta$ はひずみ一定のもとでの比熱を意味している。よって C_v は温度とひずみを与えることにより定まる通常の定積比熱そのものである。つまり式(67)は非平衡過程に独特の量である $\eta_{>}$ が、平衡状態の量である定積比熱そのもので表されることを意味している。

さらに式(43)で定義した非平衡過程における自由エネルギー ψ を、式(56)、(57)で表す。

$$\begin{aligned} \psi &= \varepsilon(1+\gamma) - \theta\eta \\ &= (\varepsilon_{=} + \gamma\varepsilon_{>} + \gamma^2\varepsilon_{>>})(1+\gamma) \\ &\quad - \theta(\eta_{=} + \gamma\eta_{>} + \gamma^2\eta_{>>}) \\ &= (\varepsilon_{=} - \theta\eta_{=}) + \gamma(\varepsilon_{>} + \varepsilon_{=} - \theta\eta_{>}) \\ &\quad + \gamma^2(\varepsilon_{>>} + \varepsilon_{>} - \theta\eta_{>>}) + \gamma^3\varepsilon_{>>} \quad \dots\dots\dots(69) \end{aligned}$$

式(69)と式(55)を見比べると次の関係のあることがわかる。

$$\psi_{=} = \varepsilon_{=} - \theta\eta_{=} \quad \dots\dots\dots(70)$$

$$\psi_{>} = \varepsilon_{>} + \varepsilon_{=} - \theta\eta_{>} \quad \dots\dots\dots(71)$$

$$\psi_{>>} = \varepsilon_{>>} + \varepsilon_{>} - \theta\eta_{>>} \quad \dots\dots\dots(72)$$

式(71)、(72)および式(61)、(62)より、

$$\eta_{>} = \frac{\varepsilon_{>}}{\theta} \quad \dots\dots\dots(73)$$

$$\eta_{>>} = \frac{1}{\theta} \left(\varepsilon_{>>} + \frac{\varepsilon_{>}}{2} \right) \quad \dots\dots\dots(74)$$

である。また式(67)、(73)より、

$$\eta_{>} = -C_v = \frac{\varepsilon_{>}}{\theta} \quad \dots\dots\dots(75)$$

であるから、次式が得られる。

$$\varepsilon_{>} = -\theta C_v \quad \dots\dots\dots(76)$$

また、式(68)、(74)により、

$$\eta_{>>} = -\frac{1}{2} \frac{\partial \epsilon_{>}}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta} \left(\epsilon_{>>} + \frac{\epsilon_{>}}{2} \right) \quad \dots\dots\dots (77)$$

である。これに式(76)を用いて、

$$\epsilon_{>>} = \frac{\theta}{2} \frac{\partial (\theta C_v)}{\partial \theta} + \frac{\theta C_v}{2} = \theta \left(C_v + \frac{\theta}{2} \frac{\partial C_v}{\partial \theta} \right) \quad \dots\dots\dots (78)$$

を得ることができる。一方、式(62)、(76)によって、

$$\phi_{>>} = \frac{1}{2} \epsilon_{>} = -\frac{\theta C_v}{2} \quad \dots\dots\dots (79)$$

である。最後に、式(68)に式(76)を代入して、

$$\eta_{>>} = -\frac{1}{2} \frac{\partial \epsilon_{>}}{\partial \theta} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \theta} (\theta C_v) \quad \dots\dots\dots (80)$$

なる関係が得られる。これらをまとめると次のようになるが、いずれも当初の狙いに沿って、非平衡に独特な量が、局所平衡を仮定したときの諸量で表現されている。

$$\phi_{>} = \epsilon_{=} \quad \dots\dots\dots (61)$$

$$\phi_{>>} = -\frac{\theta C_v}{2} \quad \dots\dots\dots (79)$$

$$\epsilon_{>} = -\theta C_v \quad \dots\dots\dots (76)$$

$$\epsilon_{>>} = \theta \left(C_v + \frac{\theta}{2} \frac{\partial C_v}{\partial \theta} \right) \quad \dots\dots\dots (78)$$

$$\eta_{>} = -C_v \quad \dots\dots\dots (67)$$

$$\eta_{>>} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \theta} (\theta C_v) \quad \dots\dots\dots (80)$$

これらの式を式(55)、(56)および式(57)に代入すると、非平衡過程における熱力学的諸量が局所平衡状態の量によって以下のように表される。

$$\phi = \phi_{=} + \gamma \epsilon_{=} - \gamma^2 \frac{\theta C_v}{2} \quad \dots\dots\dots (81)$$

$$\epsilon = \epsilon_{=} - \gamma \theta C_v + \gamma^2 \theta \left(C_v + \frac{\theta}{2} \frac{\partial C_v}{\partial \theta} \right) \quad \dots\dots\dots (82)$$

$$\eta = \eta_{=} - \gamma C_v + \gamma^2 \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \theta} (\theta C_v) \quad \dots\dots\dots (83)$$

C_v の温度に依存する傾向が小さいとみなし得る場合には、上の式において $\partial C_v / \partial \theta$ を零とおき、

$$\phi = \phi_{=} + \gamma \epsilon_{=} - \gamma^2 \frac{\theta C_v}{2} \quad \dots\dots\dots (84)$$

$$\epsilon = \epsilon_{=} - \gamma (1 - \gamma) \theta C_v \quad \dots\dots\dots (85)$$

$$\eta = \eta_{=} - \gamma \left(1 - \frac{\gamma}{2} \right) C_v \quad \dots\dots\dots (86)$$

とすることができる。また γ の値が小さく γ の 1 次で近似できる場合には、式(81)、(82)および式(83)から次式を得ることができる。

$$\phi = \phi_{=} + \gamma \epsilon_{=} \quad \dots\dots\dots (87)$$

$$\epsilon = \epsilon_{=} - \gamma \theta C_v \quad \dots\dots\dots (88)$$

$$\eta = \eta_{=} - \gamma C_v \quad \dots\dots\dots (89)$$

一方、上と同様な議論によって、 γ の 3 次以上の高次項を考慮することも可能である。

さて二次モーメントテンソル $J^{\rho\sigma}$ は、その主軸方向に基底をとれば J^{11} , J^{22} , J^{33} のみが値をもつが、その値は式(25)および式(26)により常に正である。よって式(40)の定義により、

$$\gamma = \sum_{x=1}^3 \frac{1}{\theta^2} \{ (\partial_x)^2 J^{xx} \} \quad \dots\dots\dots (90)$$

となり、 γ は常に正であることがわかる。比熱 C_v も正の値をもつから、式(89)より非平衡エントロピー η は局所平衡エントロピー $\eta_{=}$ より必ず小さいことがわかる。

$$\eta \leq \eta_{=} \quad \dots\dots\dots (91)$$

局所平衡の仮定は、非平衡条件下にある物質を、エントロピーのより高い平衡状態にあるとみなすものであるから、式(91)の示す内容は直観的解釈に一致する。

同様に式(87)、(88)により、

$$\phi \geq \phi_{=} \quad \dots\dots\dots (92)$$

$$\epsilon \leq \epsilon_{=} \quad \dots\dots\dots (93)$$

となる。また式(84)、(85)および式(86)から、2 次項によってこの大小関係はやや回復する傾向にあることがわかる。以上のようにして非平衡過程における熱力学量の存在に関する、まえがきに述べた諸論にひとつの見解を示すことができる。

4.2 非平衡過程における応力 熱力学的諸量と同様、応力についても式(52)を γ の 2 次項まで展開する。

$$\begin{aligned} T_{ij}'' &= \frac{\rho_0}{(1+\gamma)} \frac{\partial \phi}{\partial E_{ij}} \\ &= \rho_0 (1 - \gamma + \gamma^2) \left(\frac{\partial \phi_{=}}{\partial E_{ij}} + \gamma \frac{\partial \phi_{>}}{\partial E_{ij}} + \gamma^2 \frac{\partial \phi_{>>}}{\partial E_{ij}} \right) \\ &= \rho_0 \left\{ \frac{\partial \phi_{=}}{\partial E_{ij}} + \gamma \frac{\partial}{\partial E_{ij}} (\epsilon_{=} - \phi_{=}) \right\} \\ &\quad - \gamma^2 \left\{ \frac{\theta}{2} \frac{\partial C_v}{\partial E_{ij}} + \frac{\partial}{\partial E_{ij}} (\epsilon_{=} - \phi_{=}) \right\} \\ &= \rho_0 \left\{ \frac{\partial \phi_{=}}{\partial E_{ij}} + \gamma \theta \frac{\partial \eta_{=}}{\partial E_{ij}} - \gamma^2 \theta \frac{\partial}{\partial E_{ij}} \left(\frac{C_v}{2} + \eta_{=} \right) \right\} \\ &\quad \dots\dots\dots (94) \end{aligned}$$

ここで式(61)、(70)および式(79)を用いた。この式と式(58)とを見比べることによって次の関係を得ることができる。

$$T_{=}' = \rho_0 \frac{\partial \phi_{=}}{\partial E_{ij}} \quad \dots\dots\dots (95)$$

$$T_{>}' = \rho_0 \theta \frac{\partial \eta_{=}}{\partial E_{ij}} \quad \dots\dots\dots (96)$$

$$T_{>>}' = -\rho_0 \theta \frac{\partial}{\partial E_{ij}} \left(\frac{C_v}{2} + \eta_{=} \right) \quad \dots\dots\dots (97)$$

以上のように、非平衡応力 T'' も局所平衡応力 $T_{=}'$ と異なっていることが明らかであり、その相違を局所平衡状態における量で表現することができた。

さらに γ の 1 次で近似すると式(94)は式(95)を用いて,

$$T'' = T'' + \gamma \rho_0 \theta \frac{\partial \eta_-}{\partial E_{II}} \quad \dots\dots\dots (98)$$

となる。右辺第 2 項は本理論に特徴的な項であり、 $\partial \eta_- / \partial E_{II}$ は等温でのひずみ変化に対するエントロピー変化を示している。 E_{II} の主軸方向に基底をとれば、この項は直交する各方向の伸張に対する、局所平衡エントロピーの変化を表している。等温で一方向のみに伸張させるには、熱を外部より加える必要があるので、局所平衡エントロピーは増大する。よって右辺第 2 項は常に正の値をもつことになり、非平衡応力 T'' は従来の局所平衡応力 T'' に対し常に正の側にシフトしている。

$$T'' \geq T'' \quad \dots\dots\dots (99)$$

このことから、引張応力部分には温度こう配の影響により、従来の応力値より高い応力が生じているという重要な結論を得ることができる。

5. 応力に関する構成式の表現

式(52)に応力の構成式を ψ で表現した。この関係をもとにして、表示定理により構成式の一般的な表現形式を求めてみよう。

熱力学的ポテンシャル ψ の変数の組は式(46)に示されているように $(\theta, E_{II}, \bar{\gamma})$ である。温度 θ は絶対温度であるが、これに対しある基準となる温度 θ_0 を与え、基準温度との差を T とおく。すなわち、

$$T \equiv \theta - \theta_0 \quad \dots\dots\dots (100)$$

とすれば、変数の組は $(T, E_{II}, \bar{\gamma})$ に変更することができる。この変数の組により構成することのできる独立なスカラー不変量は 5 個であり、

$$\left. \begin{aligned} I^{(1)} &= E'_{II} \\ I^{(2)} &= E'_{II} E'_{II} \\ I^{(3)} &= E'_{II} E'_{II} E'_{II} \\ I^{(4)} &= T \\ I^{(5)} &= \bar{\gamma} \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots\dots (101)$$

を選定することができる。すると表示定理により式(46)は次式で表現できる。

$$\psi = \hat{\psi}(I^{(1)}, I^{(2)}, I^{(3)}, I^{(4)}, I^{(5)}) \quad \dots\dots\dots (102)$$

式(102)を式(52)に代入し、

$$\begin{aligned} T'' &= \frac{\rho_0}{1+\gamma} \frac{\partial \psi}{\partial E_{II}} \\ &= \frac{\rho_0}{1+\gamma} \sum_{n=1}^5 \frac{\partial \psi}{\partial I^{(n)}} \frac{\partial I^{(n)}}{\partial E_{II}} \\ &= \frac{\rho_0}{1+\gamma} \sum_{n=1}^5 \alpha_{(n)} \frac{\partial I^{(n)}}{\partial E_{II}} \quad \dots\dots\dots (103) \end{aligned}$$

$$\alpha_{(n)} \equiv \frac{\partial \psi}{\partial I^{(n)}} \quad \dots\dots\dots (104)$$

を得る。ここに、 $\alpha_{(n)}$ は $I^{(1)}, I^{(2)}, \dots, I^{(5)}$ からなるスカラー値関数である。式(103)に式(101)を代入することにより、次のような非線形構成式の一般的表現を得ることができる。

$$T'' = \frac{\rho_0}{1+\gamma} (\alpha_{(1)} G'' + 2\alpha_{(2)} E'' + 3\alpha_{(3)} E'_{II} E'_{II}) \quad \dots\dots\dots (105)$$

ここで G'' は物質座標の基底に関する計量テンソルである。

式(105)の各変数が小さいとして線形化すると次式を得ることができる。

$$T'' = (\lambda E'_{II} - aT + b\bar{\gamma} - c)G'' + 2\mu E'' \quad \dots\dots\dots (106)$$

式中の a, b, c ならびに λ, μ は定数である。またひずみテンソルは対称であるとした。線形に限ったので、Piola-Kirchhoff 応力と Cauchy 応力は等しくなる。また Green のひずみテンソルは微小ひずみテンソルとなる。式(100)で用いた基準温度 θ_0 を、 $\bar{\gamma} = E'' = 0$ で $T'' = 0$ なる状態における温度であるとする。式(100)よりそのときの T も零であるから、式(106)より常に $c = 0$ であることになる。よって線形化された構成式の一般形は結局次の形をとる。

$$T'' = \{\lambda E'_{II} - a(\theta - \theta_0) + b\bar{\gamma}\} G'' + 2\mu E'' \quad \dots\dots\dots (107)_1$$

これを直接表示すると以下のように書ける。

$$T = \{\lambda \text{tr} E - a(\theta - \theta_0) + b\bar{\gamma}\} I + 2\mu E \quad \dots\dots\dots (107)_2$$

式(107)₁ または式(107)₂ には温度こう配の程度を表す量 $\bar{\gamma}$ が含まれている。 $a(\theta - \theta_0)$ は熱応力であるが、 $b\bar{\gamma}$ は「温度こう配応力」とでも称すべき量である。局所平衡を条件とする通常の連続体力学においては、非線形領域まで考えても、温度こう配が応力に影響を及ぼすという結論は得られない。熱極性を考慮することによって、この温度こう配の効果を応力にとりこむことが可能となる。局所平衡を前提とした通常の連続体力学における周知の線形構成式は、式(107)₂ において $\bar{\gamma} = 0$ において与えられる。

$$T = \{\lambda \text{tr} E - a(\theta - \theta_0)\} I + 2\mu E \quad \dots\dots\dots (108)$$

式(107)₂ と式(108)を見比べて、式(99)の条件を与えることにより次の関係を得ることができる。

$$b\bar{\gamma} \geq 0 \quad \dots\dots\dots (109)$$

すなわち、熱応力が正または負の値をとるのに対して、温度こう配応力は常に正の値をとることになる。

6. ま と め

(1) 連続体の一点の内部に広がりを考え、その中

に熱力学的量の直線的な分布を考慮した「熱極性物質」の概念をもとに, Clausius-Duhem の不等式を導出した。これから温度こう配を構成式の変数に組込む必要のあることを結論付けた。

(2) 非平衡過程における熱力学的諸量の値は, 通常の局所平衡を仮定した場合の値と異っており, エントロピーは非平衡過程における場合のほうが小さい値をとることを明らかにした。その値は考えている材料の定積比熱に関係している。

(3) 非平衡過程における応力の値は, 通常の局所平衡を仮定した場合の値と異なっていることが判明した。非平衡応力は従来の局所平衡応力に対し正の側にシフトしており, 引張応力部分は, 従来の局所平衡の仮定から求まる応力値より常に高い値をとる。

(4) 応力に関する構成式を導き, 温度こう配応力なる量を導入する必要があることを論じた。

有益なご討論をいただいた慶応義塾大学, 志澤一之助手に深甚なる謝意を表す。またご協力いただいた同大学大学院, 小林誠一氏に心より感謝する。

文 献

- (1) Ohshima, N., *RAAG Memoirs*, I (1955), 563.
- (2) Mindlin, R. D. and Tiersten, H. F., *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **11**(1962), 415.
- (3) Eringen, A. C. and Suhubi, E. S., *Int. J. Eng. Sci.*, **2** (1964), 189.
- (4) Kröner, E. (Kröner, E. 編), *Interrelations between Various Branches of Continuum Mechanics, Mechanics of Generalized Continua*, (1968), 330, Springer.
- (5) 高橋, 機論57-542(1991), 2480.
- (6) Gransdorff, P. and Prigogine, I. (松本・竹山訳), 構造・安定性・ゆらぎ, (1981), 14, みすず書房.
- (7) Truesdell, C., *Rational Thermodynamics*, (1969), 21, McGraw-Hill.
- (8) Müller, I., *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **41**(1971), 319.
- (9) Suhubi, E. S. (Eringen, A. C. 編), *Thermoelastic Solids, Continuum Physics*, (1975), 191, Academic Press.
- (10) Eringen, A. C. (Eringen, A. C. 編), *Thermodynamics of Continua*, 文献(9)の93ページ.
- (11) Müller, I., *Thermodynamics*, (1985), 454, Pitman.
- (12) Jou, D., Casas-Vázquez, J. and Lebon, G., *Rep. Prog. Phys.*, **51**(1988), 1105.
- (13) Casas-Vázquez, J., Jou, D. and Rubí, J. M., *Recent Development in Nonequilibrium Thermodynamics: Fluid and Related Topics*, (1985), Springer.