

## Лекция II.06.09 Фазовые переходы как необратимые процессы.

### А. Термодинамика необратимых процессов

**Необратимыми называются такие процессы, которые протекают (в данных условиях) в одном направлении**

Мы знаем, что в замкнутой (изолированной) системе необратимые процессы сопровождаются увеличением энтропии. Таким образом, для замкнутой системы направление необратимого процесса указывается характером изменения энтропии.

В то же время в открытых системах направление необратимого процесса указывается направлением уменьшения свободной энергии Гиббса (при фиксированной температуре и давлении).

Следовательно, исходя из этого критерия, переход системы из метастабильного в стабильное состояние является необратимым процессом: – система не может перейти в обратном направлении. С энергетической точки зрения на такой "обратный" процесс потребовалось бы макроскопическое количество энергии.

Какие же физические процессы ответственны за необратимость фазового перехода?

### В. Необратимые процессы

1. Выравнивание концентрации компонентов внутри кристаллитов

2. Уменьшение протяженности границы раздела, за счет рекристаллизации с увеличением относительной доли объема (кристалл становится более сферическим)  
**Рекристаллизация – это процесс слияния нескольких мелких кристаллов в один большой кристалл, Рис.1**

3. Растворение метастабильных фаз и рост за их счет стабильных фаз

4. Снятие внутренних напряжений за счет образования дефектов (дислокаций), Рис.2

Во всех этих процессах главную роль играют явления переноса вещества и энергии.

**Таким образом, необратимые кинетические явления (диффузии вещества и энергии) ответственны за необратимость фазовых переходов между термодинамически равновесными состояниями системы (фазами)**

### С. Термодинамика необратимых процессов

Термодинамика описывает макроскопические системы в равновесном состоянии. Можно ли использовать термодинамические величины для описания неравновесных состояний и необратимых процессов?

Оказывается, что, да.

Ключевым моментом здесь является понятие **локального равновесия**. Оказывается, чем меньше размер системы, тем быстрее в ней может установиться равновесие. Поэтому, вся система может еще не прийти в состояние равновесия, а отдельные достаточно малые ее части при этом будут находиться в состоянии термодинамического равновесия, Рис.3.

Другой пример – неравновесной, но стационарной системы – пусть система контактирует с двумя тепловыми резервуарами, имеющими разные температуры  $T_L \neq T_R$ . В каком состоянии будет находиться такая системы? Мы знаем, что равновесное состояние системы характеризуется определенным значением температуры. А какая температура у системы в рассматриваемом случае? По-видимому невозможно разумно определить температуру такой системы. Поэтому, такая система не является равновесной системой. Однако и в этом неравновесном случае

можно предложить разумный подход и ввести понятие температуры. Однако это будет не **глобальная** температура всей системы, а **локальная** температура, характеризующая малые части системы. Если рассмотреть малую часть системы, то интуитивно понятно, что температура ее левой и правой частей будет отличаться незначительно. И это различие будет тем меньше, чем меньше сама система. Поэтому можно считать, что малая система характеризуется своей температурой. Так часть системы, контактирующая с левым резервуаром будет иметь температуру  $T_L$ , а часть системы контактирующая с правым резервуаром будет иметь температуру  $T_R$ . Внутренние же части системы будут иметь температуры, лежащие между  $T_L$  и  $T_R$ .

Таким образом, мы видим, что и в неравновесной ситуации можно оперировать термодинамическими величинами, если ввести понятие локального термодинамического равновесия.

**Мы полагаем, что малые области неравновесной системы находятся в состоянии термодинамического равновесия и потому, характеризуются термодинамическими величинами. Эти локальные термодинамические величины имеют различное значение в разных частях неравновесной системы и могут изменяться со временем.**

Таким образом подход, основанный на понятии локального термодинамического равновесия, позволяет нам сохранить все преимущества термодинамического описания макроскопических систем, а именно – использовать небольшое число физических величин для описания состояния (свойств) макроскопической системы.

Давайте посмотрим:

1. Равновесная система – две величины  $T$  и  $P$ .

2. Неравновесная система – множество локальных пар  $T_j, P_j, j = 1, 2, \dots, s$ , где  $s$  –

число подсистем.

3. В принципе, если мы рассмотрим нашу систему, как состоящую из микроскопических частиц – механическое описание – , то нам надо будет  $6N$  переменных (три компоненты скорости и три компоненты координаты для каждой частицы), для описания состояния системы.

Сравнивая 2) и 3), мы заключаем, что, с одной стороны, при достаточно мелком (вплоть до отдельного атома) дроблении системы, мы теряем преимущества локального термодинамического описания. Поэтому подход, основанный на локальном равновесии, применим для состояний не очень "неравновесных", т.е., не очень "далеких" от равновесия. С другой стороны, поскольку число атомов в системе поистине огромно  $N \sim 10^{23}$ , то мы в состоянии достаточно сильно подробен систему и все еще пользоваться преимуществами термодинамического описания. Другими словами, мы может описать таким способом довольно неравновесные состояния (чем более неравновесное состояние, тем более мелкими должны быть дробление на подсистемы).

#### 1. Локальное термодинамическое равновесие

Можно сказать, что равновесное состояние всей системы начинается с установления локального равновесия в ее подсистемах.

Итак, давайте разобьем систему на  $s \rightarrow \infty$  подсистем и будем считать каждую из них, находящейся в состоянии термодинамического равновесия. Мы будем рассматривать стационарный случай, когда (возможно неравновесное) состояние всей системы и состояние ее подсистем не изменяются со временем.

Положения подсистем будем характеризовать радиус вектором  $\vec{R}$ . Каждая из подсистем характеризуется своими температурой и давлением. Кроме того, для каждой подсистемы можно ввести свой значение химического потенциала. Поэтому, можно сказать, что в системе есть некое

распределение температуры, давления и химпотенциала:

$$T(\vec{R}); \quad P(\vec{R}); \quad \mu(\vec{R}).$$

Если вся система находится в равновесии, то указанные величины одинаковы во всей системе. Поэтому, изменение этих величин внутри системы характеризует степень неравновесности системы. Если неравновесность невелика (а именно такие случаи мы и будем рассматривать), то изменение указанных величин достаточно характеризовать с помощью производных по координате. Такие производные от скалярных величин составляют вектор, который называют "градиентом" соответствующей величины.

**Градиент** – это вектор, который указывает то направление, вдоль которого данная скалярная величина изменяется (убывает/возрастает) наиболее быстро. Например, вдоль касательной к линии постоянства данной величины (эквипотенциальной линии) – эта величина вообще не изменяется. Например, компоненты градиента химпотенциала равны:

$$\vec{\nabla}\mu = i\frac{\partial\mu}{\partial x} + j\frac{\partial\mu}{\partial y} + k\frac{\partial\mu}{\partial z}.$$

Каков физический смысл этой величины? Химпотенциал – это энергия одной частицы. Изменение химпотенциала – это изменение энергии частицы. Частица движется в направлении уменьшения энергии. Из механики известно, что причиной движения частиц являются силы. Величины силы определяется как минус производная (потенциальной) энергии по координате. Поэтому градиент химпотенциала определяет силу, действующую на частицу:

$$\vec{F}_\mu = -\vec{\nabla}\mu.$$

Подчеркнем, что это не "истинная" микроскопическая сила действующая на частицу. Это некая "эффективная" сила вытекающая из характера термодинамического описания. Тем не менее эта величина именуется термином "сила".

Сила  $F_\mu$  является причиной потока вещества через систему (из области с большим химпотенциалом в область с меньшим химпотенциалом). Такой поток отражает стремление системы понизить свою (полную) энергию.

Следует подчеркнуть, что, если система предоставлена сама себе, то наличие указанного потока позволит ей в конце концов перейти в состояние термодинамического равновесия – т.е., уменьшить свою энергию понизив химпотенциал во всех своих точках до минимального значения.

Если же мы говорим, что система находится в неравновесном состоянии и ее состояние не изменяется со временем, то такое может быть только при наличии внешнего воздействия на систему – когда частицы с большим химпотенциалом поступают в систему, а частицы с меньшим химпотенциалом отбираются из системы. **Поддержание потока частиц через систему – создание стационарного градиента химпотенциала – требует обмена частицами с двумя резервуарами имеющими не одинаковые химпотенциалами.**

Пример такого состояния – это электрический ток протекающий через проводник. А частицы, которые инжектируются в систему и отбираются из системы, – это электроны, имеющие разный химпотенциал на входе и выходе из системы. Для протекания тока к системе необходимо приложить некоторую разность (электро)химических потенциалов.

Другой вывод состоит в том, что **самопроизвольные** процессы в неравновесной системе могут быть только **нестационарными**.

Таковыми являются необратимые процессы в метастабильной системе. Движущими силами таких процессов являются градиенты температуры, давления, концентрации, химпотенциала и прочее. При этом в результате протекания такого процесса величины движущих сил уменьшаются – выравниваются температуры (давления,

концентрации, химпотенциалы) в разных частях системы.

#### д. Кинетические факторы диффузионных фазовых переходов

Как мы уже говорили для фазовых переходов в многокомпонентных системах процессы диффузии – процессы переноса вещества – играют важную роль.

Потоки вещества определяются тем насколько быстро изменяются в пространстве параметры системы. Перемещение вещества приводит к выравниванию концентраций компонентов. Поэтому плотность потока вещества пропорциональна величине градиента концентрации – закон Фика:

$$\vec{q} = -D\vec{\nabla}n,$$

где  $q$  – плотность потока вещества (количество атомов пересекающих единичную поверхность в единицу времени);  $n$  – число атомов в единице объема;  $D$  – коэффициент диффузии, имеющий размерность  $m^2/s$  (или  $sm^2/s$ ). Количество вещества, перемещенного через конечную поверхность  $S$  за конечное время  $\tau$  определится следующим выражением

$$Q = \int_0^{\tau} dt \int_S d^2\vec{s} \vec{q}.$$

Однако то, что поток вещества определяется градиентом концентрации справедливо только при прочих равных условиях – постоянной по объему системы температуре, давлению и других факторах. В общем же случае следует говорить о выравнивании химпотенциала частиц данного сорта. Поэтому диффузионный поток выражают через градиент химпотенциала. Для этого введем дополнительные величины – скорость диффузионного движения частиц  $v$  (эта скорость отличается от скорости микроскопического хаотического движения) и подвижность  $b$ . Плотность потока выражается через скорость следующим образом

$$\vec{q} = n\vec{v}.$$

При этом скорость  $v$  пропорциональна движущей силе  $F$ . Подвижность  $b$  является коэффициентом такой пропорциональности. Почему сила приводит только к скорости, а не к ускорению? Потому что, это некая "эффективная" сила и скорость тоже "эффективная". Обе они не совпадают с микроскопическими силами и скоростями, которые только и имеют "правильный" механический смысл. Относительно наших эффективных величин можно сказать, что они характеризуют установление макроскопического движения под действием движущих факторов. В отсутствие движущего фактора нет движения. При наличии движущего фактора в системе устанавливается некий поток – почему он не ускоряется? Из-за внутреннего трения, которое как известно пропорционально скорости (нет скорости нет и трения). В результате уравнивания движущей силы и силы трения устанавливается скорость, пропорциональная величине движущей силы:

$$\vec{v} = b\vec{F}.$$

Подставляя

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}\mu,$$

получаем диффузионный поток в следующем виде

$$\vec{q} = -nb\vec{\nabla}\mu.$$

Если температура и давление (и прочие факторы) постоянны вдоль системы и неравновесность обусловлена только градиентом концентрации, то можно записать

$$\vec{\nabla}\mu = \frac{\partial\mu}{\partial n}\vec{\nabla}n,$$

в результате мы приходим к закону Фика и к следующему выражению для коэффициента диффузии

$$D = nb\frac{\partial\mu}{\partial n}.$$

Полезно от этого выражения состоит в том, что оно показывает как взаимосвязаны между собой различные характеристики системы:

– Коэффициент диффузии может быть вычислен исходя из рассмотрения движения атомов. В этом случае указанное выражение позволит вычислить такую характеристику как подвижность.

– В эксперименте же, задав разность концентраций, можно измерить количество продиффундировавшего вещества и, таким образом, определить подвижность. В этом случае указанное выражение позволит получить "экспериментальный" коэффициент диффузии и сравнить его с теоретическим.

Мы записали "стационарное" уравнение диффузии. Если же процесс диффузии начинается с некоторого произвольного распределения концентрации, то в течение некоторого периода времени концентрации в разных точках будут изменяться и во времени – вплоть до выхода на стационарный режим. Как мы уже говорили, в системе с внешними источниками частиц в стационарном режиме может присутствовать поток частиц через систему. В отсутствие же внешних источников частиц, в стационарном режиме будут отсутствовать макроскопические потоки частиц – первоначально существовавшие потоки затухнут.

Нестационарное уравнение диффузии имеет следующий вид:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div}\vec{q},$$

или подставляя выражение для потока вещества, получим

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial n}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial n}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial n}{\partial z} \right).$$

Для решения этого уравнения необходимо знать начальное распределение концентрации рассматриваемого компонента; необходимо определить условия на границе системы; необходимо знать коэффициент диффузии, который может зависеть от концентрации

и который определенно зависит от температуры, которая может быть неоднородной вдоль образца. На процесс диффузионного переноса вещества оказывает существенное влияние наличие фазовых границ.

Как правило диффузия в металлах носит термоактивационный характер, то есть, для того, чтобы атом/ион переместился на новое место он должен преодолеть некоторый потенциальный барьер. Поэтому коэффициент диффузии очень сильно – экспоненциально – зависит от температуры

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{Q}{k_B T}},$$

где  $Q$  – энергия активации диффузии (потенциальный барьер), Рис.5. Коэффициент  $D_0$  зависит от того каков механизм перемещения атома/иона

- а) обмен местами соседних атомов
- б) круговое перемещение цепочки атомов
- в) движение атома по междоузлиям
- г) вакансионный механизм – когда часть узлов не занята (из-за теплового движения могут образовываться такие дефекты), то диффузия происходит посредством прыжков в эти незанятые места – создается впечатление, что это вакансии ("дырка") диффундирует в обратном направлении

Помимо этого на коэффициент диффузии оказывают влияние следующие факторы:

- 1) Наличие дефектов кристаллической решетки:
  - дислокации
  - границы кристаллитов
- 2) Наличие примесей
- 3) Наличие механических напряжений и связанных с ними деформаций
- 4) Выделение скрытой теплоты превращения (приводит к локальному нагреву).