

УДК 669.1.017.3:536

О.Г.Сидоренко, А.И.Бабаченко, А.П.Сухой, В.Е.Ольшанецкий*

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗВИТИЯ
ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ***Институт черной металлургии НАН Украины***Запорожский национальный технический университет*

Показано, что при анализе энергетических процессов, развивающихся при фазовом превращении, необходимо исходить из условия адекватности результатов их развития потенциалу взаимодействия (движущей силе), под воздействием которого анализируемая система выведена из равновесия. Потенциалом взаимодействия для фазового превращения, развивающегося при постоянном давлении, является не свободная энергия Гиббса, а разность теплосодержаний участвующих в превращении фаз. При этом фактором, определяющим температуру начала фазового превращения, является превышение удельным объемом находящейся в устойчивом состоянии фазы, удельного объема фазы, стремящейся приобрести устойчивость.

Ключевые слова: фазовые превращения, температура, энергетические процессы, потенциал взаимодействия, теплосодержание, удельный объем фазы

Состояние вопроса и цель исследования. Развивающимся при фазовых превращениях процессам передачи, перераспределения и превращения одних видов энергии в другие до настоящего времени уделялось недостаточное внимание. В результате многие гипотезы о природе основополагающих закономерностей фазовых превращений так и не получили убедительных доказательств. Тем не менее, в силу представляющейся очевидной их обоснованности, такие гипотезы начинали применять в качестве аргументов, подтверждающих обоснованность не только выводов, получаемых из результатов экспериментальных и теоретических исследований, но и вновь разрабатываемых гипотез.

Одной из гипотез, так и не получившей в свое время должного доказательства, но, тем не менее, в течение длительного времени широко применяемой при выполнении исследований фазовых превращений, является предположение о том, что движущей силой фазовых превращений, то есть фактором, определяющим основные особенности развития этих процессов, является разность свободных энергий Гиббса, участвующих в превращении фаз.

Суть названной выше гипотезы отражает рис.1, который свидетельствует о том, что кривые G_α и G_β изменений свободных энергий Гиббса соответственно высокотемпературной и низкотемпературной фаз при температуре, равной T_0 , могут пересекаться. При этой температуре значения удельных свободных энергий Гиббса становятся равными друг другу и поэтому и высокотемпературная, и низкотемпературная фазы

могут находиться в равновесном состоянии одновременно. Но считается, что непосредственно при температуре T_0 превращение одной фазы в другую происходить не может. Для этого необходимо, чтобы при охлаждении наблюдаемый образец был переохлажден относительно температуры T_0 на величину ΔT так, чтобы его температура достигла некоторой фактической температуры T_f , при которой и происходит фазовое превращение. Разность же ΔG свободных энергий Гиббса высокотемпературной и низкотемпературной фаз, которая должна наблюдаться при температуре T_f , стало принятым считать движущей силой фазового превращения.



Однако в последнее время были получены доказательства того, что реальной температурой фазового превращения является не температура переохлаждения T_f , а именно критическая температура превращения T_0 , которая сохраняется постоянной в течение всего периода протекания превращения [2]. В реальных условиях фазовое превращение развивается при равенстве свободных энергий Гиббса участвующих в превращении фаз. На основании этого был сделан вывод о том, что ни достижение определенного переохлаждения исходной фазы относительно температуры T_0 , ни разница свободных энергий Гиббса, участвующих в превращении фаз не являются условиями, необходимыми для развития фазового превращения в системе с нарушенным в результате теплового взаимодействия равновесным состоянием. Поэтому, в связи, с появившимися сомнениями в правомерности применения разницы удельных свободных энергий Гиббса в качестве движущей силы фазового превращения было предпринято исследование по уточнению реальной природы движущей силы этого процесса, а также по оценке соответствия современных представлений о закономерностях развития фазовых превращений определенным положениям термодинамики.

Изложение основных результатов исследования. Систему с нарушенным термическим равновесием получают, как правило, путем объединения в одну двух ранее независимых термодинамических систем с отличающимися равновесными температурами. Полученную таким образом новую систему при последующих исследованиях рассматривают как изолированную, то есть такую, которая с внешними по отношению к ней телами не обменивается ни энергией, ни веществом (в связи, с чем ее

внутренняя энергия является величиной постоянной). В новой системе составившие ее исходные системы приобретают статус подсистем.

В силу отличия исходных температур находящихся в составе изолированной системы подсистем, в ней сразу же после образования начинается самопроизвольный необратимый процесс выравнивания температуры. Самопроизвольность этого процесса состоит в том, что в его развитии какие-либо внешние по отношению к системе факторы участия не принимают. Необратимость рассматриваемого процесса состоит в том, что он может протекать только в направлении достижения изолированной системой равновесного состояния. Это обеспечивается благодаря тому, что при выравнивании температуры теплота выделяется только в подсистеме с повышенной температурой, которая затем усваивается подсистемой с пониженной температурой. В результате этого температура высокотемпературной подсистемы понижается, а низкотемпературной подсистемы - повышается. После завершения необратимого процесса возвращение изолированной системы в исходное состояние путем обратного процесса без дополнительного внешнего воздействия, невозможно.

Если в подсистемах изолированной системы фазового превращения не наблюдается, то в зависимости от агрегатного состояния материала той из них, температура которой повышается, поглощение теплоты происходит при повышении кинетической энергии колебательного (кристаллические фазы), вращательного и хаотичного движения атомов относительно друг друга (жидкая фаза) или энергии соударений атомов (газообразная фаза). А выделение теплоты другой подсистемой приводит к понижению температуры (при снижении интенсивности развития этих же физических процессов). Для того чтобы отличить теплоту выделяющуюся (поглощаемую) при развитии названных процессов от теплоты фазового превращения, ее в некоторых случаях называют физической теплотой.

В термодинамике при анализе особенностей теплообмена между подсистемами с повышенной и пониженной температурой учитывают возможность того, что этот процесс может развиваться как при постоянстве объемов этих подсистем, так и при постоянстве оказываемого на них давления. Первый из названных случаев возможен при условии, что рассматриваемые подсистемы между собой механически изолированы. В этом случае по мере повышения температуры низкотемпературной подсистемы давление в ней будет повышаться относительно исходного, а снижения температуры высокотемпературной подсистемы – понижаться. А так как при этом объемы этих подсистем постоянны, то, следовательно, работа по изменению их объемов равняется нулю. Так что изменение внутренних энергий обеих подсистем происходит благодаря только происходящему между ними теплообмену.

При отсутствии механической изоляции между подсистемами изолированной системы одновременно с выравниванием их температур

объем каждой из подсистем изменяется таким образом, что давление, при котором находятся подсистемы, остается равным тому, при котором была сформирована изолированная система. То есть в этом случае, помимо теплоты, которой обмениваются подсистемы при выравнивании температуры (при постоянстве оказываемого на изолированную систему давления) в пределах системы происходит выполнение работы по изменению объемов подсистем. Поэтому при определении величины изменения внутренних энергий подсистем при постоянном давлении, учитывают и количество теплоты, которой обмениваются подсистемы при выравнивании температуры, и выполняемую при этом работу по изменению их объемов.

Для отличия от внутренней энергии, которая должна была бы существовать при механической изоляции между подсистемами, внутреннюю энергию, выявляемую при постоянстве оказываемого на систему давления, называют энтальпией. Физический смысл энтальпии состоит в том, что при изобарном процессе ее приращение равно количеству теплоты, которую поглощает отогреваемая подсистема с пониженной температурой, а ее убыль – теплоте, которую выделяет охлаждаемая подсистема с повышенной температурой. В связи с этим энтальпию еще называют теплосодержанием.

В работе [2] было показано, что уже в первый момент после начала самопроизвольного неравновесного процесса выравнивания температуры поверхность контакта подсистем с отличающимися температурами, которую называют контрольной [3], приобретает температуру, равную той равновесной, к которой устремлена изолированная система, и далее остается она таковой вплоть до завершения процесса выравнивания. Постоянство и равенство температуры контрольной поверхности равновесной температуре свидетельствует о том, что в любой момент продолжающегося выравнивания температуры по сечению системы количество теплоты, поступающей в контрольную поверхность из подсистемы с повышенной температурой, равно количеству теплоты, отводимому от этой поверхности в подсистему с пониженной температурой. С одной стороны, это указывает на то, что, энтропия собственно контрольной поверхности сразу же после ее появления приобретает то максимальное значение, к которому устремлена вся система и остается такой вплоть до завершения процесса выравнивания температуры и достижения того же максимального значения энтропии по всему объему изолированной системой. А с другой, - на то, что (в отличие от основного объема системы, энтропия которого непрерывно возрастает в течение процесса выравнивания в системе температуры) производство энтропии в пределах контрольной поверхности в это же время, как и в других подобных случаях [4], равно нулю, поскольку энтропия здесь уже и так максимальна.

В технической литературе - движущей силой [5], а в термодинамике - потенциалом теплового взаимодействия [3] процесса самопроизвольного неравновесного выравнивания температуры по сечению выведенной из равновесного состояния изолированной системы, называют разность температур составляющих эту систему подсистем. При этом в том, что относится к потенциалу взаимодействия, отмечается, что каждый из потенциалов некоторого рода приводит к взаимодействию лишь определенного рода, при котором передача энергии от одной подсистемы к другой происходит лишь в данной форме. Так, в отличие от теплового взаимодействия, для которого потенциалом является разность температур подсистем, для механического деформационного взаимодействия потенциалом является разность давлений в этих подсистемах.

В пределах настоящей работы анализ закономерностей развития фазовых превращений выполняли в отношении только тех из них, которые развиваются нонвариантно. К таким относятся превращения в однокомпонентных системах, а также в сплавах многокомпонентных систем, химические составы которых соответствуют эвтектическим, эвтектоидным, перитектическим, перитектоидным и др. А так как при этом из развивающихся при фазовых превращениях энергетических процессов исследованиям подлежали только те из них, источником которых является тепловое взаимодействие, то интерес прежде всего представляла зависимость теплосодержания изолированной системы с наблюдаемыми фазовыми превращениями от равновесной температуры, устанавливающейся по завершении процесса выравнивания в ней температуры.

Наиболее заметной особенностью зависимости теплосодержания от равновесной температуры является ее дискретность. Так, рис.2 свидетельствует, что в составе этой зависимости присутствуют температурные интервалы, в пределах каждого из которых теплосодержание увеличивается плавно (кривые 1-4). Но при переходе от одного интервала к другому изменение теплосодержания происходит скачкообразно.

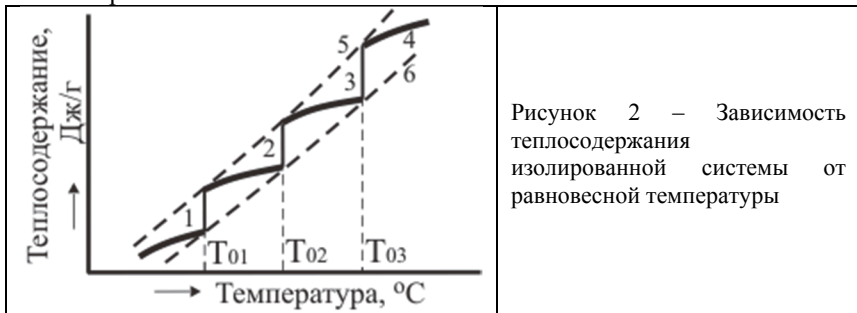


Рисунок 2 – Зависимость теплосодержания изолированной системы от равновесной температуры

Ранее [6] было показано, что в пределах интервалов равновесных температур, при которых теплосодержание изменяется плавно, фазовый

состав анализируемых подсистем сохраняется постоянным. Температуры же, при которых наблюдаются скачкообразные изменения теплосодержания, являются критическими температурами фазовых превращений. В нашем случае, показанные на рис.2 температуры T_{01} , T_{02} и T_{03} являются критическими температурами соответственно полиморфного превращения, кристаллизации жидкости и конденсации газообразной составляющей системы.

Дискретность строения кривых изменения теплосодержания изолированных систем с развивающимися в них фазовыми превращениями свидетельствует о том, что потенциалом для их развития является разность теплосодержаний участвующих в превращении фаз. В это же время дискретный характер изменения теплосодержания в зависимости от температуры до настоящего времени не мог быть объяснен с помощью положений термодинамики. Так, в соответствии с принципом Циглера о скорости производства энтропии [7] следовало бы ожидать, что максимальная скорость ее производства будет наблюдаться не при реальной закономерности изменения теплосодержания, а такой, которую на рис.2 отражает либо пунктирная кривая 5, объединяющая значения теплосодержания после скачкообразного их увеличения при нагреве системы, и достижения при этом температур T_{01} , T_{02} и T_{03} , либо пунктирная кривая 6, объединяющая значения теплосодержания после скачкообразного ее уменьшения при тех же температурах T_{01} , T_{02} и T_{03} при понижении температуры системы.

В связи с изложенным было предположено, что отличие экспериментальных данных о зависимости теплосодержания от температуры, от тех, которые следовало бы ожидать в соответствии с положениями термодинамики, является следствием того, что в настоящее время теория фазовых превращений не предусматривает возможность существования некоторого фактора, определяющего температуру начала развития фазового превращения, и который в силу этого мог бы являться источником дискретности зависимости теплосодержания от температуры.

В процессе поиска доказательств существования предполагаемого фактора, были проанализированы возможные последствия появления в системе, матрица которой представлена равновесной фазой, включений новых фаз, которые от исходной отличались бы лишь меньшим или большим удельным объемом.

Некоторые данные, относящиеся к предмету настоящего исследования, были получены при анализе эффектов, сопровождающих известный способ определения температуры с помощью термометров, базирующихся на применении биметаллических пластин, изготавливаемых из материалов с отличающимися скоростями теплового расширения [8]. Однако здесь необходимо обратить внимание на то, что такие термометры чувствительны к изменениям не самой температуры, а к зависящего от нее превышения удельного объема одного из составляющих биметаллическую

пластину материала над другим. Возможность же определения такими термометрами температуры достигается благодаря лишь тому, что шкала изменений значений этой разницы проградуирована, например, в градусах Цельсия.

Названные выше термометры применяют при постоянном давлении. Поэтому выявляемые с их помощью фактические значения изменений разницы удельных объемов составляющих биметаллическую пластину материалов оказываются прямо пропорциональными разнице работ по изменению удельных объемов этих материалов в зависимости от изменений температуры. В связи с этим возникает вопрос о факторе, в силу которого достигаемый под влиянием потенциала теплового взаимодействия результат (выполнение работы изменения объема) не соответствует природе этого потенциала. В дополнение к этому и с позиции принципа Ле Шателье-Брауна [9] выполнение работы изменения объема в системе, испытывающей только тепловое взаимодействие, не может быть тем его результатом, который направлен на ослабление эффекта этого взаимодействия. Поэтому выполнение работы изменения объема в названных условиях формально не должно наблюдаться.

В связи с выявленным еще одним случаем нестыковки результатов экспериментальных исследований с их толкованием с помощью положений термодинамики было предположено, что и в настоящем случае это является следствием не ошибочности положений термодинамики, а результатом дефицита достоверных данных о закономерностях обмена энергией между атомами при изменениях температуры тела.

Было предположено, что возможность выполнения работы по изменению объема тела в процессе реализации потенциала теплового взаимодействия обеспечивает то, что и теплообмен в пределах изолированной системы, и изменения объемов входящих в ее состав подсистем происходят за счет развития в них одного и того же физического процесса, а именно, колебательного движения атомов (если присутствующие в подсистемах фазы находятся в кристаллическом состоянии). Принципиальным в этом предположении является то, что изменение частоты колебаний атомов должно сопровождаться изменениями и амплитуды их колебаний. Дело в том, что сама по себе кинетическая энергия колебаний атомов передаваться от одного атома к другому не может даже при существенных повышении частоты этих колебаний. Поэтому для того, чтобы эта энергия могла бы быть переданной от одного атома другому необходимо, чтобы диаметр сферы, на которую распространяется его колебательное движение, то есть амплитуда его колебаний, увеличилась так, чтобы при этом она частично перекрыла сферу колебательного движения ближайших к ней атомов, и так далее. Благодаря этому при начавшемся выравниванию по сечению подсистемы энергии колебательного движения атомов за счет усреднения амплитуды их

колебаний, одновременно с изменением температуры тела должно происходить изменение и его объема.

В пользу предположения о том, что изменения частоты колебаний атомов сопровождаются изменениями амплитуды их колебаний, свидетельствует высокая чувствительность базирующегося на применении биметаллических пластин способа определения температуры к ее изменениям. Так, даже с помощью бытовых термометров настоящий способ позволяет определять температуру с точностью до долей одного градуса Цельсия при комнатных и более низких температурах окружающей среды.

Однако объемные изменения находящихся в составе изолированной системы подсистем, выявляемые при изменениях их температур, представляют собой не прямой, а лишь вторичный результат влияния потенциала теплового взаимодействия на их состояния. Вторичность этого результата состоит в том, что он является следствием не непосредственного различия температур составляющих изолированную систему подсистем, а вызванными этим различием особенностями теплообмена между этими подсистемами. Вторичность процесса объемных изменений позволяет объяснить выявляемые при всегда остающимся постоянным направлении теплообмена между подсистемами, случаи изменений на противоположное направления выполняемой при этом работы изменения объема подсистемы. Так, при одном и том же направлении теплообмена объем подсистемы в одном случае может уменьшаться (работа отрицательна), а в другом, - увеличиваться (работа положительна). Известны также случаи, когда при постоянстве направления теплообмена, направление изменения объема подсистемы, представленной материалом, находящимся в одном и том же фазовом состоянии, может измениться на противоположное после преодоления ее температурой определенного значения.

При изготовлении биметаллических пластин используют материалы, которые в заданных интервалах изменений температуры фазовых превращений не испытывают. Это выполняют с тем, чтобы релаксация напряжений, возникающих в биметаллических пластинах вследствие различия удельных объемов составляющих их материалов, происходила при изгибной упругой деформации. В отличие от этого в настоящей работе исследованию подлежали особенности релаксации внутренних напряжений в подсистемах, в которых фазовые превращения происходят.

При появлении в подсистеме, которая находится в однофазном состоянии, включений новых фаз (при условии, что все фазы кристаллические и отличаются друг от друга лишь удельными объемами), в прилегающих к границе контакта этих фаз должны возникать внутренние напряжения. В том числе сжимающие, - в слоях фазы с большим удельным объемом, и растягивающие, - в слоях фазы с меньшим удельным объемом. При этом растягивающие напряжения приводят к понижению уровня энергии, которую необходимо приложить для того, чтобы атомы из этих

слоев покинули кристаллическую решетку своей фазы и присоединились к слою кристаллографически неупорядоченных атомов, находящемуся по границе контакта этих фаз. И наоборот, сжимающие напряжения приводят к повышению уровня энергии, которую необходимо приложить для того, чтобы находящиеся в этих слоях атомы могли покинуть кристаллическую решетку своей фазы и перейти в слой неупорядоченных атомов в границе раздела между фазами. Поэтому, в силу того, что по границе контакта фаз с отличающимися удельными объемами возникает система сжимающе-растягивающих напряжений, в изолированной системе могут развиваться фазовые превращения. Причем только такие, при которых распад испытывает фаза, с меньшим удельным объемом, а развитие, - фаза с большим удельным объемом.

В силу того, что в течение периода развития фазового превращения система сжимающе-растягивающих напряжений сохраняется, начавшийся процесс превращения фазы с меньшим удельным объемом в фазу с большим удельным объемом, должен продолжаться до практически полного расходования первой из них. Исключение при этом составят лишь остаточные объемы фазы с меньшим удельным объемом, размеры которых уменьшились настолько, что дополнительное их уменьшение вследствие увеличивающегося влияния энергии поверхностного натяжения уже может привести к превышению их устойчивости над устойчивостью развивавшейся до этого фазы. Поэтому достигшие определенного стабилизирующего размера остаточные объемы фазы с меньшим удельным объемом приобретают возможность длительного сосуществования с фазой с большим удельным объемом[10]. Одновременно с этим достигается полная релаксация сжимающе-растягивающих напряжений.

Можно предположить, что показанное выше на примере полиморфного фазового превращения характерное влияние превышения удельным объемом одной фазы такого же объема другой фазы соблюдается и в случаях, когда граница контакта фаз с отличающимися удельными объемами разделяет фазы, находящиеся в отличающихся агрегатных состояниях.

Но удельный объем свойством материала, чувствительным к изменениям температуры. При этом в дополнение к тому, что фазы, которые могут присутствовать в данном материале, могут обладать отличающимися удельными объемами, у них при равной скорости изменения температуры, могут отличаться и скорости изменений этих объемов. В результате этого, отличавшиеся при относительно пониженной температуре (T_1 на рис.3) значения удельных объемов двух находящихся в контакте фаз, по мере повышения температуры могут сближаться вплоть до их совпадения при температуре T_0 . При продолжающемся и после этого повышении температуры различие значений удельных объемов фаз появляется снова. Но теперь фаза, ранее обладавшая меньшим значением удельного объема, становится фазой с большим его значением (T_2 на рис.3)

и приобретает за счет этого устойчивость. И наоборот,- фаза, ранее обладавшая большим удельным объемом, в новых условиях эту устойчивость теряет.

Участки кривых изменений удельных объемов, в пределах которых одна из фаз, в силу большего ее удельного объема, обладает устойчивостью, на рис.3 обозначены сплошными линиями. А участки кривых, в пределах которых те же фазы, в силу изменившейся температуры становятся фазами с меньшими значениями удельных объемов, и при этом теряют устойчивость, на рис.3 обозначены пунктирными линиями.

На рис.4 приведен наиболее часто встречающийся вариант изменений удельного объема изолированной системы с развивающимися фазовыми превращениями, при котором его значения с повышением равновесной температуры только увеличиваются. Рис.4 предусматривает, что в зависимости от равновесной температуры, достигаемой по завершении процесса ее выравнивания по сечению системы, она может быть представлена либо одной из кристаллических фаз 1 или 2, жидкой фазой 3 или газообразной фазой 4. В соответствии с этим кривая изменения удельного объема изолированной системы состоит из отдельных участков, каждый из которых характеризует изменения ее удельного объема в тех интервалах температур, в пределах которых система может быть представлена лишь одной из названных фаз.

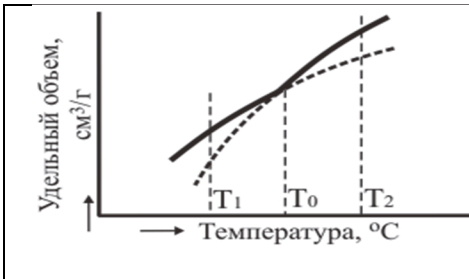


Рисунок 3. – Влияние изменений удельного объема фаз на их устойчивость.

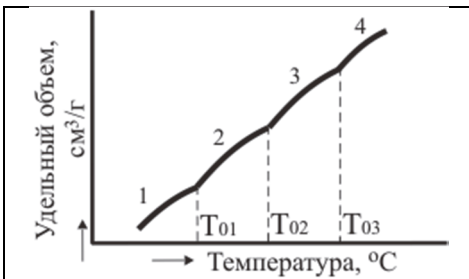


Рисунок 4. – Зависимость удельного объема изолированной системы с развивающимися фазовыми превращениями от равновесной температуры.

На рис.4 температура T_{01} является такой, при превышении которой удельный объем фазы 1 становится меньшим, чем у фазы 2, в связи с чем изменения удельного объема изолированной системы в соответствии с

закономерностями, характерными для фазы 1, прекращаются, и начинаются в соответствии с закономерностями, характерными для фазы 2. Таким же образом, при температурах T_{02} и T_{03} происходит переход изменений удельного объема системы от закономерностей, характерных в первом случае для фазы 2, и фазы 3, а во втором,- к изменениям, характерным для фаз 3 и 4, соответственно.

Теперь можно вернуться к рис.2 и проанализировать данные, которые он содержит, с позиции изменений удельного объема изолированной системы в зависимости от устанавливающейся в ней равновесной температуры (рис.4). Для большего удобства изложения результатов этого анализа, изменения теплосодержания системы, наблюдающиеся в температурном интервале T_{01} - T_{02} , в пределах которого начинается и завершается один из отраженных на рис.2 периодов фазовых превращений, выделены в отдельный рисунок (рис.5).

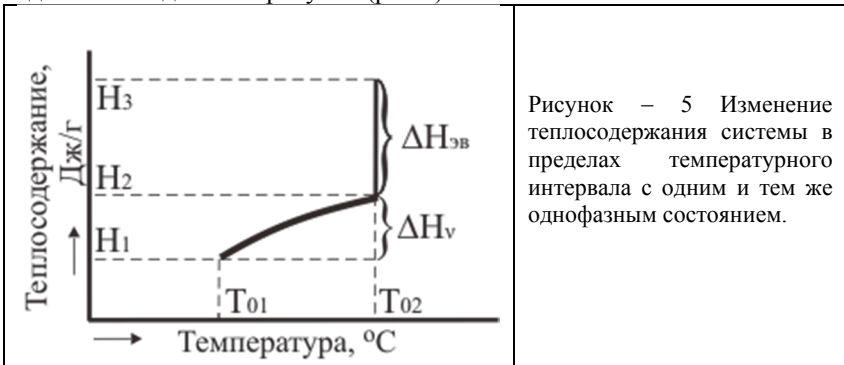


Рисунок – 5 Изменение теплосодержания системы в пределах температурного интервала с одним и тем же однофазным состоянием.

В пределах названного интервала теплосодержание системы сначала при сохранении ею одного и того же однофазного состояния плавно увеличивается от значения H_1 при температуре T_{01} и достигает значения H_2 при температуре на бесконечно малое значение не достигающей значения T_{02} . При достижении же точного значения T_{02} , ее теплосодержание скачкообразно увеличивается до значения H_3 . Одновременно с этим фазовый состав системы также скачкообразно переходит от фазы 1 к фазе 2.

При анализе представленных на рис.5 данных об изменениях теплосодержания системы с позиции изменений ее удельного объема в пределах того же температурного интервала T_{01} - T_{02} , что и на рис.4, оказывается, что плавное изменение теплосодержания в пределах от H_1 и до H_2 при постоянном однофазном состоянии системы обеспечивается благодаря тому, что удельный объем фазы, которой в этот момент представлена система, больше удельных объемов другой фазы, которая предположительно могла бы присутствовать в этой системе. Но такое превышение, как уже было показано, является фактором, блокирующим

возможность появления у границ фазы с большим объемом включений фаз с меньшим удельным объемом.

Как свидетельствует рис.3, удельные объемы фаз, при температурах T_1 и T_2 отличавшиеся друг от друга, при температуре T_0 сравниваются, то есть существовавшее до этого превышение одних фаз над другими исчезает. Вместе с этим исчезает и блокирующее влияние этого фактора на развитие фазового превращения. Благодаря полученной при этом возможности развития фазового превращения в составе системы происходит скачкообразное изменение исходной фазы на новую. Вместе с этим так же скачкообразно изменяется теплосодержание системы. Но вот на эти происходящие в системе существенные изменения удельные объемы фаз не реагируют. И о том, что такие изменения в системе все-таки произошли, могут свидетельствовать лишь появившиеся некоторые отклонения друг от друга закономерностей, по которым происходят изменения удельных объемов системы до и после завершения конкретных фазовых превращений (рис.4). В целом показанные здесь закономерности влияния изменений удельных объемов фаз, которые могут присутствовать в изолированной системе, свидетельствуют о том, что превышение удельным объемом находящейся в устойчивом состоянии фазы удельного объема фазы, стремящейся приобрести устойчивость, является фактором, определяющим температуру начала фазового превращения.

Выводы:

1. При анализе энергетических процессов, развивающихся при фазовых превращениях, необходимо исходить из условия адекватности результатов их развития потенциалу взаимодействия (движущей силе), под воздействием которого анализируемая система выведена из равновесного состояния.

2. Потенциалом взаимодействия для фазового превращения, развивающегося при постоянном давлении, является разность не свободных энергий Гиббса, а теплосодержаний участвующих в превращении фаз.

3. При отсутствии фазового превращения теплосодержание анализируемой подсистемы увеличивается за счет приращения энергии колебательного или поступательного движения атомов в твердой или жидкой фазах, а также частоты соударений атомов в газообразной фазе, а при фазовом превращении – за счет реализации разницы между энергиями межатомного взаимодействия участвующих в превращении фаз.

4. Фактором, определяющим температуру начала фазового превращения, является превышение удельным объемом находящейся в устойчивом состоянии фазы, удельного объема фазы, стремящейся приобрести устойчивость.

1. *Металознавство.* / О.М.Бялік, В.С.Черненко, И.М.Писаренко, Ю.Н.Москаленко. – Київ: «Політехніка», 2008.
2. *О фактической температуре фазового превращения.* / О.Г.Сидоренко, А.И.Бабаченко, А.П.Сухой, В.Е.Ольшанецкий. // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии.* Вып.29, - Днепропетровск: Визион, 2014. - С. 245-252.
3. *Техническая термодинамика.* -/ В.И.Крутов, С.И.Исаев, И.А.Кожин и др. М.: Высшая школа, 1991. – 384 с.
4. *Пригожин И., Конденуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. - М.: Мир, 2002. – 461с.
5. chem21.info/info1720397/
6. *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. - М.:Издательство иностранной литературы, 1962. -519 с.
7. *Циглер Г.* Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды. – М.: Мир, 1966. – 135с.
8. *Сморodinский А.О.* Температура. – М.: Наука, 1981. – 160 с.
9. *Физический энциклопедический словарь.* – М.: Сов. энциклопедия, 1983. – С.346.
10. *О существовании зародышей низкотемпературной фазы в температурной области устойчивого состояния высокотемпературной фазы.* / О.Г.Сидоренко, И.П.Федорова, А.П.Сухой, В.Е.Ольшанецкий. // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні.* – 2009, №2. – С.25-28.
11. *Зависимость фазового превращения от соотношения удельных объемов участвующих в превращении фаз.* / О.Г.Сидоренко, А.И.Бабаченко, А.П.Сухой, В.Е.Ольшанецкий. // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии.* Вып.30, - Днепропетровск: Визион, 2014. – С.-291-299.

*Статья поступила в редакцию сборника 23.05.2017
и прошла внутреннее и внешнее рецензирование*

О.Г.Сидоренко, О.І.Бабаченко, А.П.Сухий, В.Є.Ольшанецкий
Енергетичні аспекти розвитку фазових перетворень

Показано, що при аналізі енергетичних процесів, що розвиваються при фазовому перетворенні, необхідно виходити з умови адекватності результатів їх розвитку потенціалу взаємодії (рушійної сили), під впливом якого аналізуєма система виведена з рівноваги. Потенціалом взаємодії для фазового перетворення, що розвивається при постійному тиску, є не вільна енергія Гіб-бса, а різниця тепловмістності фаз, що беруть участь в перетворенні. При цьому чинником, що визначає температуру початку фазового перетворення, є перевищення питомим об'ємом фази, що знаходиться в стійкому стані, питомого об'єму фази, що прагне придбати стійкість.

Ключові слова: фазові перетворення, температура, енергетичні процеси, потенціал взаємодії, тепловмістність, питомий об'єм фази

O.G.Sidorenko, A.I.Babachenko, A.P.Suhoy, V.E.Olshanetsky

Energy aspects of development of phase transformations

The article shows that the analysis on the processes, which occur during the phase transformations, should be based on the results, which adequately correspond to the potential of energy processes able to move the system from the equilibrium state. The interaction potential for the phase transformation to develop at constant pressure is not the free Gibbs energy, but a kind of the heat content participating in the phase transformations. Along with it, the factor determining the temperature, at which the phase transformation starts, is the excess of the specific volume with the phase in the stable state, and the factor of the specific volume of the phase, striving to acquire stability.

Keywords: phase transformations, temperature, energy processes, interaction potential, heat content, specific phase volume