

УДК 669.017:669.1

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

О ФАКТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

*Институт черной металлургии НАН Украины
Запорожский национальный технический университет

Рассмотрен вопрос о фактической температуры, при которой развиваются фазовые превращения в неравновесной системе. Показано, что фазовые превращения развиваются при постоянной температуре, равной критической температуре данного фазового превращения.

Ключевые слова: неравновесная система, температура фазового превращения, критическая температура

Состояние вопроса и задача исследования. Вопрос о значении фактической температуры, при которой развиваются фазовые превращения, возник в связи с тем, что современные представления о возможности развития фазового превращения только после того как его температура достигнет определенного переохлаждения (относительно критической температуры превращения) [1], не имеют должного обоснования. Так, реальные кривые охлаждения анализируемых образцов с наблюдающимися в них превращениями, на основе которых развились эти представления, позволяют определять температуру не самого фазового превращения, а лишь среднемассовую температуру образца, в котором это превращение развивается.

Изложение основных результатов исследования. Фазовые превращения при охлаждении исследуют после помещения анализируемых образцов, температура которых превышает критическую температуру T_0 , в низкотемпературную среду. При объединении образца со средой образуется неравновесная термодинамическая система, которую далее рассматривают в качестве термически изолированной или, по другому, адиабатной. Если такую систему предоставляют самой себе, то в ее пределах начинается процесс самопроизвольного выравнивания температуры.

Выравнивание температуры по сечению неравновесной системы происходит за счет передачи из образца в среду присутствующего в нем относительного избытка внутренней энергии. Эта передача выполняется в форме теплоты. Если в образце фазового превращения не наблюдается, то выделение теплоты происходит при уменьшении кинетической энергии колебательного движения составляющих образец атомов. Поступающую от такого источника теплоту называют физической.

На первом этапе выполнения настоящего исследования были проанализированы изменения среднемассовых температур образца и среды при выравнивании температуры по сечению неравновесной системы, в которой фазового превращения не наблюдается. Так, на рис.1

приведены кривые изменения среднемассовых температур образца и среды, которые наблюдаются при выравнивании температуры по сечению системы, в которой масса среды превышает массу образца примерно в два раза.

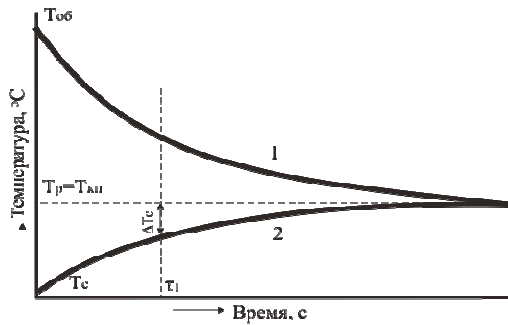


Рис.1. Кривые охлаждения образца (1) и отогрева среды (2) при выравнивании температуры по сечению системы, в которой масса среды превышает массу образца примерно в два раза.

Кривые изменения температуры свидетельствуют о том, что в выведенной из равновесного состояния термодинамической системе среднемассовая температура образца с течением времени только понижается, а среды — только повышается, устремляясь к единой для всей системы равновесной температуре T_p . А так как термодинамика констатирует, что «теплота не может сама собой переходить от холодного тела к горячему» (по Клаузиусу), последнее свидетельствует и о том, что при самопроизвольном выравнивании температуры случаи даже непродолжительных повышений температуры хотя бы в одной точке образца или понижений — среды, исключены. В силу этого внимание было привлечено к тому состоянию поверхности контакта образца и среды, которое она должна приобретать при образовании неравновесной системы. Подобные поверхности в термодинамике называют контрольными [2]. По таким поверхностям избыток энергии из подсистемы с повышенной температурой переходит в подсистему с низкой температурой.

В нашем случае контрольная поверхность, будучи поверхностью контакта образца и среды, в равной мере принадлежит им обоим. Отсюда следует, что изменения температуры, которые должна испытывать эта поверхность не могут противоречить изменениям температуры ни образца, ни среды. Поэтому единственным возможным вариантом для температуры контрольной поверхности является ее постоянство на протяжении всего процесса выравнивания температуры по сечению системы. А так как этот процесс завершается достижением единой для всех точек системы равновесной температуры T_p , то, следовательно,

контрольная поверхность значение этой температуры должна приобретать уже в момент образования неравновесной системы. Постоянство же температуры этой поверхности в процессе последующего выравнивания температуры в системе может быть обеспечено только в том случае, если количество теплоты, поступающей в нее из образца, равно количеству теплоты, отводимой из нее в среду. Как представляется, выявленное постоянство и равенство T_p температуры контрольной поверхности, при равенстве количества теплоты, поступающей в эту поверхность, количеству теплоты, отводимой из этой поверхности, являются именно теми характерными для контрольной поверхности свойствами, благодаря которым неравновесная система приобретает возможность достижения нового равновесного состояния.

Но при фазовом превращении температура образца в неравновесной системе может не только понижаться, но и повышаться. Поэтому очевидно, что при повышающихся одновременно температурах и образца, и среды, должна повышаться и температура поверхности их контакта. А это свидетельствует о том, что при фазовом превращении поверхность контакта образца и среды свойством контрольной не обладает. Однако самопроизвольное выравнивание температуры в предоставленной самой себе неравновесной системе происходит и при развивающемся в ней фазовом превращении. Это свидетельствует о том, что и при фазовом превращении в составе системы должна присутствовать некоторая структура, обладающая свойствами контрольной поверхности.

Было установлено, что при фазовом превращении структурой, обладающей свойством контрольной поверхности, является фронт фазового превращения. То есть та структура, в пределах которой, собственно, и происходит превращение высокотемпературной фазы в низкотемпературную. И в силу последнего именно температура развивающегося фронта превращения является той фактической температурой фазового превращения, которая составляет предмет настоящего исследования.

Приобретение свойств контрольной поверхности фронту превращения обеспечила его способность реагирования на изменения скорости охлаждения изменениями объемной скорости превращения. Эта способность позволяет фронту при его бесконечно малой суммарной массе (в сопоставлении с массой образца) выделять теплоту превращения со скоростью, сопоставимой с той, которую при равных условиях охлаждения могло бы выделять тело с бесконечно большой массой или материал с бесконечно большой теплоемкостью. За счет этого фронт превращения оказался в состоянии в пределах широкого диапазона скоростей охлаждения выделять теплоту фазового превращения со скоростью, всегда равной той скорости отвода теплоты от него, которую диктуют ему условия охлаждения. При этом очевидно, что до тех пор, пока фронт превращения в состоянии обеспечивать такое равенство, его

температура, то есть фактическая температура фазового превращения, будет оставаться постоянной независимо от скорости охлаждения образца.

Конкретное значение фактической температуры фазового превращения позволило уточнить принцип максимальной скорости производства энтропии (принцип Циглера) [3]. В соответствии с этим принципом «подверженная действию заданных термодинамических сил система к своему конечному состоянию стремится кратчайшим возможным способом (с максимальным производством энтропии при приближении изолированной системы к состоянию с максимальной энтропией)». В применении к развивающимся при охлаждении фазовым превращениям принцип Циглера указывает на то, что они должны развиваться так, чтобы в заданных условиях термического воздействия была обеспечена максимальная скорость отвода теплоты превращения от фронта превращения. При прочих факторах, оказывающих влияние на фазовое превращение, наибольшая скорость его развития, а, следовательно, и скорость выделения теплоты превращения, достигается при приобретении фронтом максимально высокой температуры. Такой для фазового превращения является критическая температура T_0 . Эта температура не может быть превышена, так как при продолжающемся отводе теплоты от образца это означало бы начало обратного превращения низкотемпературной фазы в высокотемпературную, и поглощения при этом теплоты превращения вместо ее выделения, что противоречит принципу Ле Шателье-Брауна.

Выяснение значения фактической температуры фазового превращения обеспечило возможность адекватного толкования регистрируемых при проведении экспериментальных исследований изменений температуры образца и среды, выявляемых в системе, в которой на определенном этапе выравнивания температуры наблюдается фазовое превращение.

На рис.2 представлен один из наиболее типичных случаев изменений температуры отдельных составляющих неравновесной системы, полученной при объединении образца, температура которого в исходном состоянии превышала критическую температуру превращения T_0 , и среды, исходная температура которой была ниже T_0 .

На первом этапе выравнивания температуры по сечению системы фазового превращения еще не наблюдается. Поэтому этот процесс развивается за счет выделения в образце и передачи в низкотемпературную среду только физической теплоты. При этом и понижающаяся температура образца (кривая 1) и повышающаяся температура среды (кривая 2) устремлены к равновесной температуре, которую на рис.2 отражает пунктирная прямая T_{p1} . Эта же температура в этот период является и температурой контрольной поверхности $T_{кп1}$, то есть поверхности контакта образца и среды.

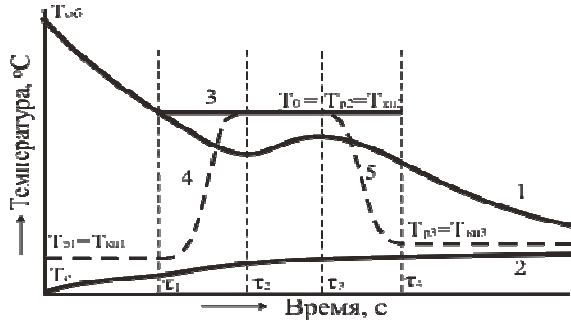


Рис.2. Изменения температур образца (1), низкотемпературной среды (2), фронта фазового превращения (3) и равновесной температуры, наблюдающиеся в процессе выравнивания температуры по сечению неравновесной системы.

В момент τ_1 понижающаяся температура образца достигает значения T_0 . Значимость достижения температуры T_0 состоит в том, что в этот момент в условиях сохраняющегося превышения равновесной температурой $T_{р1}$ над температурой среды границы между высокотемпературной фазой и находившимися до этого в равновесии с ней зародышевыми объемами низкотемпературной фазы [4] активизируются и превращаются во фронт фазового превращения. Начавшееся развитие фронта превращения сопровождается выделением теплоты превращения. Большая часть этой теплоты отводится от фронта в окружающую среду. Остаточная часть теплоты превращения расходуется на удержание постоянной и равной T_0 температуры фронта. Эту температуру фронт превращения сохраняет вплоть до завершения в момент времени τ_4 превращения высокотемпературной фазы в низкотемпературную. Постоянство и равенство T_0 температуры фронта превращения в течение всего периода развития превращения на рис.2 отражает прямая 3.

Однако в силу малых линейных размеров центров превращения, начинающих развитие в момент τ_1 , площадь окружающего их фронта превращения также незначительна. Поэтому на этом этапе фронт еще не может обеспечить выделение теплоты превращения с такой скоростью, чтобы только за ее счет было обеспечено то количество теплоты, которое необходимо для отвода от образца в соответствии с фактической скоростью охлаждения. Так что к отводу от образца все еще привлекается и физическая теплота, в результате чего его температура продолжает понижаться и после момента τ_1 . Но с ростом центров превращения и соответствующим увеличением площади окружающего их фронта скорость выделения им теплоты возрастает. При этом уменьшается доля

физической теплоты, входящей в состав отводимой от образца теплоты. Это замедляет скорость понижения температуры образца, вплоть до того, что в момент τ_2 ее понижение прекращается

Помимо увеличения площади фронта превращения повышению скорости выделения теплоты превращения в период между моментами τ_1 и τ_2 способствует еще один фактор. Так, пока фазового превращения в системе еще не наблюдалось (до момента τ_1), скорость отвода теплоты от образца определяло значение превышения равновесной температуры T_{p1} температуры среды. Но по мере увеличения размеров центров превращения и возрастания в составе отводимый от него теплоты доли теплоты превращения, начинается повышение значений и (назовем ее так) «промежуточной» равновесной температуры. Такие значения система могла бы приобретать, если бы те из соотношений физической теплоты и теплоты превращения, которые система приобретет в отдельные моменты времени, сохранялись далее постоянными до завершения процесса выравнивания температуры. Изменения значений промежуточной равновесной температуры от T_{p1} в момент τ_1 , и до T_{p2} , которое в момент τ_2 сравнивается со значением T_0 , на рис.2 отражает пунктирная кривая 4. В соответствии с повышением значений промежуточной равновесной температуры в период между моментами τ_1 и τ_2 увеличиваются значения превышения этой температурой температуры среды, скорость фазового превращения и скорость выделения теплоты превращения. При этом максимального значения скорость выделения теплоты превращения достигает в момент τ_2 , когда значение промежуточной равновесной температуры совпадает со значением критической температуры превращения T_0 .

Между моментами τ_2 и τ_3 среднemasсовая температура образца повышается. Это объясняется тем, что в этот период образец фактически превращается в дополнительную к исходной низкотемпературной среде часть внешней по отношению к фронту превращения единой среды, которая как и исходная поглощает поступающую от фронта теплоту. Поэтому повышение температуры образца в данный период имеет ту же природу, что и повышение температуры исходной среды, которое происходит в течение всего процесса выравнивания температуры по сечению системы.

После преодолением фазовым превращением полураспада высокотемпературной фазы начинается уменьшение размеров ее остаточных объемов. Поэтому при достижении ими в момент τ_3 критических размеров, сократившаяся к этому времени площадь фронта превращения уже не может обеспечить выделение теплоты превращения с той скоростью, которую диктуют к отводу за пределы образца условия его охлаждения. Поэтому к отводу помимо теплоты превращения снова привлекается физическая теплота, в результате чего начинается новое понижение температуры образца. Одновременно с этим начинается

понижение значений и промежуточной равновесной температуры, которое на этот раз на рис.2 отражает пунктирная кривая 5. Это продолжается вплоть до момента τ_4 , при котором завершается превращение высокотемпературной фазы в низкотемпературную. После этого перераспределение температуры по сечению системы снова происходит за счет передачи из образца в среду

только физической теплоты. Завершается этот процесс достижением системой равновесной температуры T_{p3} .

Из частных случаев выравнивания изменений температуры при ее самопроизвольном выравнивании в пределах термически изолированной системы одним из наиболее интересных может быть представленный на рис.3 вариант, который должен наблюдаться, если в момент достижения образцом температуры T_0 температура среды оказалась ниже этой температуры на величину, равную значению теплового эффекта превращения $\Delta T_{\text{эп}}$:

$$\Delta T_{\text{эп}} = q_c / c_c, \quad (1)$$

где q_c – количество выделившейся теплоты превращения, приходящееся на единицу массы системы; c_c – теплоемкость материала системы.

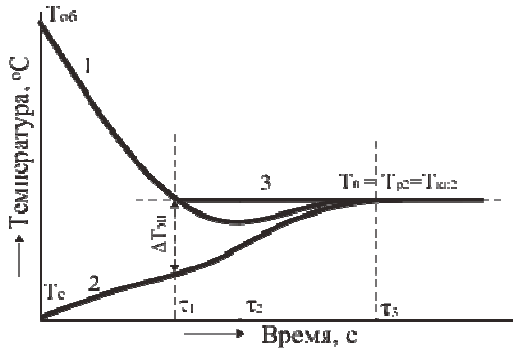


Рис.3. Изменения температуры образца (1), среды (2) и фронта превращения (3) при превышении температурой фронта в момент начала фазового превращения температуры среды на значение теплового эффекта превращения.

В соответствии с представленным на рис.3 вариантом отличия изменений температуры отдельных составляющих системы от тех, которые были показаны на рис.2, начинаются после достижения момента τ_2 . Так, начавшееся повышение температуры образца продолжается до тех пор, пока его температура в момент τ_3 не достигнет значения T_0 . Подобно этому и температура среды, в которую помещен образец, продолжает повышаться до тех пор, пока в момент τ_3 не приобретет то же значение T_0 . На этом изменения температуры в системе прекращаются, так как завершаются и превращение высокотемпературной фазы в

низкотемпературную, и выравнивание температуры по сечению системы. Так что при данном варианте образования неравновесной системы значение критической температуры превращения T_0 в конце концов оказалось той температурой равновесного состояния, к которому была устремлена эта система.

Вывод. Таким образом, в результате выполненного с применением положений термодинамики исследования установлено, что фазовые превращения развиваются при температуре постоянной и равной значению критической температуры данного фазового превращения.

1. *Металлознавство.* / О.М.Бялік, В.С.Черненко, И.М.Писаренко, Ю.Н.Москаленко. – Київ: «Політехніка», 2008.
2. *Техническая термодинамика.* / В.И.Крутов, С.И.Исаев, И.А.Кожин и др. – М.: Высшая школа, 1991. – 384с.
3. *Циглер Г.* Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды. – М.: Мир, 1966. – 135с.
4. *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.* – 2011. – №2. – С.25-28.

*Статья рекомендована к печати
канд.техн.наук В.С.Лучкиным*

О.Г.Сидоренко, О.І.Бабаченко, А.П.Сухий, В.Е.Ольшанецкий

Про фактичну температуру фазового перетворення.

Розглянуто питання про фактичної температури, при якій розвиваються фазові перетворення в нерівноважній системі. Показано, що фазові перетворення розвиваються при постійній температурі, рівній критичній температурі даного фазового перетворення.

Ключові слова: **нерівноважна система, температура фазового перетворення, критична температура**

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

About factic temperature of the phase transformation.

The question of the actual temperature at which the developing phase transitions in nonequilibrium system. It is shown that phase transformation developed at a constant temperature equal to the critical temperature of the phase transformation.

Keywords: **non-equilibrium system, the temperature of the phase transition, the critical temperature.**