

УДК 669.1.017.3

О.Г.Сидоренко, А.И.Бабаченко, А.П.Сухой, В.Е.Ольшанецкий***ЗАВИСИМОСТЬ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ОТ СООТНОШЕНИЯ
УДЕЛЬНЫХ ОБЪЕМОВ УЧАСТВУЮЩИХ В ПРЕВРАЩЕНИИ ФАЗ***Институт черной металлургии им. З. И. Некрасова НАН Украины***Запорожский национальный технический университет*

Показано, что равновесное сосуществование двух из присутствующих в системе фаз возможно только при равенстве их удельных объемов. При нарушении термодинамического равновесного состояния фаза с меньшим удельным объемом теряет устойчивость и превращается в фазу с большим удельным объемом. Показано, что равенство удельных объемов существующих фаз определяет критические температуры фазовых превращений в однокомпонентных система и строение диаграмм состояния многокомпонентных систем.

Ключевые слова: фазовое превращение, удельный объем фаз, термодинамическое равновесие,

Состояние вопроса и цель исследования. Одним из наиболее характерных признаков развития в системе фазового превращения является скачкообразное увеличение количества выделяемой при охлаждении или поглощаемой при нагреве анализируемого образца теплоты. Так, при повышении температуры образца, в котором фазового превращения не наблюдается, количество поглощаемой им теплоты, то есть приращение энтальпии (теплосодержания), непрерывно увеличивается в пределах всего интервала изменения температуры (рис.1,а). В отличие от этого кривая изменения теплосодержания образца, в котором при определенной температуре происходит фазовое превращение, состоит, как минимум, из трех участков (рис.1,б). В пределах первого из них, при повышении температуры от минимальной из показанных на рис.1,б и до достижения ею значения T_0 , теплосодержание образца увеличивается постепенно. В пределах второго участка его теплосодержание при температуре T_0 скачкообразно увеличивается от значения H_1 и до H_2 . В пределах третьего участка теплосодержание снова увеличивается постепенно.

Выполненные в свое время исследования показали, что выявляемый при нагреве участок 1 кривой на рис.1,б отражает увеличение теплосодержание образца в период, когда он состоит только из стабильной низкотемпературной фазы. Участок 3 этой же кривой отражает изменения теплосодержания в тот период, когда образец состоит только из высокотемпературной фазы. А изменение теплосодержания образца при превращении низкотемпературной фазы в высокотемпературную отражает участок 2 той же кривой.

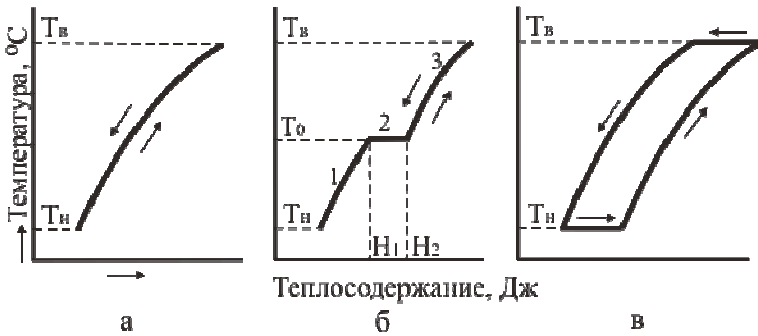


Рис.1. Влияние температуры на теплосодержание образца, в котором фазового превращения не наблюдается (а), в котором оно происходит (б) и теоретические кривые изменения теплосодержания образца, в котором наблюдается фазовое превращение (в).

Представленные на рис.1,а и 1,б кривые одновременно с изменениями теплосодержания образца при нагреве, отражают и те ее изменения, которые имеют место и при охлаждении того же образца. Последнее обеспечивает то, что теплосодержание образца при охлаждении убывает в соответствии с закономерностями, строго обратными тем, которые выявляют при нагреве. Так, что кривые приращения теплосодержания, которое регистрируют при нагреве образца, графически полностью совпадают с кривыми убыли теплосодержания того же образца при охлаждении.

И строение кривых и убыли, и приращения теплосодержания, и их совпадение, наблюдаемое в образцах, в которых фазовых превращений не наблюдается, может быть однозначно объяснено с помощью положений термодинамики. Но вот применение тех же положений термодинамики для толкования особенностей строения кривых приращения и убыли теплосодержания образцов, в которых имеют место фазовые превращения, однозначного результата не обеспечивают. В связи с этим представлялось необходимым выявить причину, по которой не может быть достигнуто адекватное толкование результатов экспериментальных исследований и установить природу фактора, учет влияния которого обеспечит достижение цели исследования.

Изложение основных результатов исследования. На первом этапе исследований по достижению цели исследования, теоретическим путем были построены кривые предполагаемых изменений теплосодержания при нагреве и охлаждении анализируемых образцов, в том виде, в котором это могут обеспечить современные представления об особенностях развития фазовых превращений и соответствующие положения термодинамики. При построении этих кривых (рис.1в) исходили из того, что в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна и фазовые превращения, и изменения колебательного движения атомов,

являются не более как вызванными внешним термическим воздействием процессами, основной результат которых направлен на ослабление эффекта этого воздействия [1]. Таким эффектом при охлаждении является понижение температуры образца, а при нагреве – повышение его температуры. Ослабить же, а в отдельных случаях даже приостановить появление этого эффекта, может только выделение или поглощение теплоты в самом образце, что и обеспечивают оба процесса.

Однако если в том, что относится к выделению физической теплоты, то есть той, которая выделяется или поглощается при изменении частоты колебаний атомов, особых вопросов не возникает, то в отношении теплоты фазового превращения имеются моменты, требующие уточнений. Так, выделение теплоты превращения при охлаждении происходит при перестройке кристаллической решетки, которая обеспечивает одной фазе повышенное теплосодержание, в кристаллическую решетку, которая сообщает другой фазе более низкое теплосодержание. Но различие теплотворных способностей кристаллических решеток обеих фаз в принципе должно существовать независимо от приобретенной образцом температуры. С этих позиций температура фазового превращения не должна быть фиксированной. Более того, теория фазовых превращений в настоящее время не располагает данными о возможном существовании определенных факторов, под влиянием которых температура превращения могла бы приобретать конкретное значение. В связи с этим построение теоретических кривых выполняли исходя из предположения, что фазовое превращение может развиваться при произвольной температуре, вплоть до того, что оно может начинаться уже в момент начала отогрева или охлаждения образца.

Однако реализация последнего из предположений означает изменение очередности привлечения к развитию процессов, обеспечивающих изменениях теплосодержания образцов. То есть в этом случае первым процессом, который должен начинаться и при охлаждении, и при нагреве, должно быть фазовое превращение, а не изменение частоты колебаний атомов. Такая очередность развития процессов согласуется с принципом Циглера о максимальной скорости производства энтропии [2]. В соответствии с ним при внешнем термическом воздействии к развитию прежде всего привлекается тот из альтернативных процессов, который при охлаждении обеспечивает большую скорость выделения теплоты, а при нагреве - большую скорость ее усвоения. А в этом плане скорость выделения или усвоения теплоты, которую показывает фазовое превращение, существенно превышает ту, которую может показать процесс изменения частоты колебаний атомов. Более того, принцип Циглера указывает и на то, что фазовое превращение, начавшееся при температурах T_n или T_v (рис.1,в) должно продолжаться при этих же температурах до полного расходования исходной фазы [3].

Сопоставление построенной с учетом названных выше предположений теоретических кривых изменений теплосодержания образца при его нагреве и охлаждении (рис.1,в), с кривой, получаемой экспериментальным путем (рис.1,б), свидетельствует об их существенных отличиях. Так, теоретические кривые не предусматривают фиксированного значения температуры фазового превращения; в соответствии с ними предполагается существование температур, отдельных для фазового превращения, развивающегося при нагреве и охлаждении; теоретические кривые убыли теплосодержания при охлаждении образца и его приращения при нагреве, между собой не совпадают; преимущество в очередности развития процессов, обеспечивающих изменения теплосодержания образца приобретает фазовое превращение. В целом выявленные отличия строения теоретических кривых от получаемых экспериментально однозначно указывают на существование ранее неизвестного фактора, без учета влияния которого полученные теоретическим путем кривые изменения теплосодержания образцов не могут приобретать строение, характерное для экспериментальных кривых.

В процессе выполнения последующих исследований по определению природы предполагаемого фактора внимание было обращено на то, что удельные объемы новых фаз, как правило, не совпадают с удельными объемами исходных фаз, из которых они образуются. Такое различие должно служить источником появления в слоях, прилегающих к поверхности контакта новой фазы с фазой исходной, внутренних напряжений, в том числе растягивающих – в фазе с меньшим удельным объемом и сжимающих – в фазе с большим удельным объемом.

Одновременно с появлением по границе контакта исходной и новой фаз системы внутренних напряжений разного знака, начинается и процесс релаксации этих напряжений. Наиболее известным процессом, обеспечивающим релаксацию внутренних напряжений, является последовательное самопроизвольное их выравнивание по сечению образца, вплоть до достижения некоторого усредненного значения напряжения. Но подобное возможно только при условии, что материал анализируемого образца представлен лишь одной фазой, и что различие направлений внутренних напряжений в смежных частях образца, является следствием различия давлений, которым были подвергнуты перед этим каждая из этих частей. Если же в исходной однофазной матрице в результате фазового превращения, произошедшего при постоянных температуре и давлении появились включения новой фазы с удельным объемом, отличающимся от объема исходной фазы, то релаксация возникших при этом внутренних напряжений может быть достигнута только после полного растворения одной из них.

Возможность возвращения образца к однофазному состоянию может быть объяснена с помощью предложенной в [4,5] модели строения

межфазных границ. В соответствии с этой моделью межфазная граница представляет собой слой, в пределах которого происходит плавный переход от кристаллической решетки одной из фаз к решетке другой. При этом такой слой, в свою очередь, состоит из трех обособленных слоев. Из них два слоя являются диффузными, в пределах которых атомы все еще находятся в составе кристаллической решетки той фазы, к которой они прилегают, но по мере удаления от нее они располагаются с все большими смещениями по отношению к узлам решетки своей фазы. И так до тех пор, пока атомы не оказываются в пределах промежуточного между диффузными слоями третьего слоя, в котором атомы кристаллографически не упорядочены.

Пусть в структуре образца присутствуют две находящиеся в равновесном состоянии фазы, при этом строение разделяющих их границ соответствует предложенной в [4,5] модели. Если теперь повысить приложенное к образцу давление, то под влиянием этого должна уменьшиться толщина слоя неупорядоченных атомов, так как часть из них присоединится к находящимся в контакте с ним диффузным слоям. Если же оказываемое на образец давление понизить, то часть атомов из диффузных слоев присоединится к слою неупорядоченных атомов и его толщина увеличится.

В нашем же случае, когда в образце присутствуют фазы с отличающимися удельными объемами, фаза, испытывающая растяжение, что равносильно пониженному давлению, начнет растворяться, а фаза, испытывающая сжатие начнет прирастать в объеме. Такой процесс будет продолжаться до полного расходования фазы, испытывающей растяжение. В этот момент завершится и релаксация внутренних напряжений, которые были вызваны различием удельных объемов присутствовавших в структуре образца фаз.

Но удельные объемы присутствующих в образце фаз зависят от температуры. На рис.2,а представлен наиболее часто встречающийся случай, когда при повышении температуры удельные объемы обеих фаз, которые присутствуют в данном образце, увеличиваются. Но при этом скорость увеличения удельного объема фазы 2 превышает скорость, которой обладает фаза 1. Поэтому если при исходной температуре T_n удельный объем фазы 1 был большим, чем фазы 2, то с повышением температуры разница между удельными объемами этих фаз станет уменьшаться. Это будет продолжаться до тех пор, пока при определенной температуре, равной T_0 , удельные объемы обеих фаз сначала сравняются, а при последующем повышении температуры фазой с большим удельным объемом становится уже фаза 2. Соответственно этому растягивающие напряжения теперь станет испытывать низкотемпературная фаза 1, а сжимающие - высокотемпературная фаза 2. Так что, при температурах образца, более низких, чем T_0 , в его структуре будет присутствовать лишь находящаяся в стабильном состоянии низкотемпературная фаза. А после

превышения температуры T_0 стабильность приобретет высокотемпературная фаза и в структуре образца будет присутствовать уже только она.

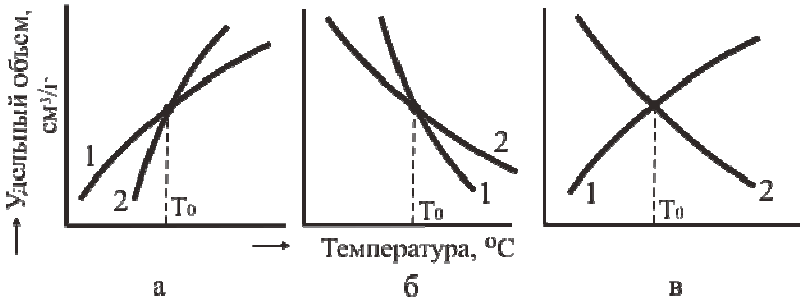


Рис.2. Варианты изменений удельных объемов участвующих в фазовом превращении фаз, в том числе при одновременном их увеличении (а), уменьшении (б) и увеличении одной из них, и уменьшении другой (в).

При изменениях в зависимости от температуры удельных объемов низкотемпературной и высокотемпературной фаз особый статус приобретает температура T_0 . В силу того, что удельные объемы низкотемпературной и высокотемпературной фаз при этой температуре сравниваются, исчезает источник формирования внутренних напряжений. Поэтому стабильными становятся одновременно и низкотемпературная, и высокотемпературная фазы. Благодаря этому при температуре T_0 независимо от ситуативного соотношения их долевого присутствия в структуре образца, обе эти фазы могут бесконечно долго существовать в равновесном состоянии друг с другом.

Помимо рассмотренного с помощью рис.2,а варианта, имеют место и случаи, когда удельные объемы обеих фаз с повышением температуры уменьшаются. Однако и при таком варианте основным условием для стабильного существования одной из двух возможных для данной системы фаз является большее значение ее удельного объема при данной температуре. Так, в соответствии с рис.2,б, при температурах, не превышающих T_0 , в устойчивом состоянии должна находиться низкотемпературная фаза, изменения удельного объема которой отражает кривая 1. В этих же условиях высокотемпературная фаза, изменения удельного удельный объем которой отражает кривая 2, должна растворяться. Но после того, как при превышении температуры T_0 удельный объем высокотемпературной фазы превысит удельный объем низкотемпературной, растворению будет подлежать уже низкотемпературная фаза.

Представляется возможным существование еще одного варианта изменений удельных объемов двух фаз. Этот вариант состоит в том, что с повышением температуры удельный объем одной из фаз увеличивается,

другой – уменьшается (рис.2в). Но и в этом случае стабильно существовать может только та фаза, у которой при данной температуре удельный объем больше, чем у другой фазы. А переход стабильного существования от одной фазы к другой возможен только после преодоления температурой значения T_0 , при котором наблюдается совпадение значений удельных объемов обеих фаз. Графически этот момент, как и при предыдущих рассмотренных вариантах, отражает точка пересечения кривых изменения удельных объемов каждой из фаз в зависимости от достигаемой при нагреве температуры.

После того, как была установлена зависимость фазового превращения от соотношения удельных объемов участвующих в превращении фаз, стала объяснимой природа строения экспериментальных кривых изменения теплосодержания образцов на всех этапах их нагрева и охлаждения. Так, непрерывное приращение теплосодержания при непрерывном же повышении температуры образцов на первом этапе их нагрева объясняется тем, что вплоть до температуры T_0 удельный объем низкотемпературной фазы превышает удельный объем фазы высокотемпературной. Поэтому фазовое превращение низкотемпературной фазы в высокотемпературную в этом интервале температур происходить не может. Наблюдаемое скачкообразное увеличение теплосодержания при преодолении образцом температуры T_0 является следствием превращения при этой температуре низкотемпературной фазы в высокотемпературную. При последующем повышении температуры в стабильном состоянии находится уже высокотемпературная фаза. Поэтому приращение теплосодержания образца снова происходит только при повышении его температуры.

Выше рассмотрены особенности влияния изменений удельных объемов на взаимные превращения фаз, которые находятся в кристаллическом состоянии. Однако выявленные при этом закономерности должны распространяться и на случаи, когда одна из фаз находится в кристаллическом состоянии, а другая – в жидком. Это следует из того, что к изменениям температуры чувствительны удельные объемы не только кристаллических фаз, но и находящихся в жидком состоянии. Поэтому и в этом случае равновесное состояние между кристаллической и жидкой фазами должно достигаться при температурах, обеспечивающих равенство их удельных объемов. При отклонениях же от этой температуры в ту или иную сторону удельный объем одной из фаз превысит удельный объем другой и в образце начнется либо кристаллизация жидкости, либо плавление фазы, находящейся в кристаллическом состоянии.

Необходимо также отметить, что результаты, полученные при выполнении настоящего исследования, применимы не только к однокомпонентным системам, но и к многокомпонентным. Так, в то время как равенство удельных объемов присутствующих в

однокомпонентной системе фаз определяет критические температуры происходящих в ней фазовых превращений, то в многокомпонентной системе такое равенство определяет строение их диаграмм состояния

Выводы. Соотношение удельных объемов фаз, которые могут принимать участие в фазовом превращении, является фактором, контролирующим начало развития этого процесса. Выполнение этим соотношением названной функции обеспечивается за счет того, что при достижении одной из фаз большего значения удельного объема, чем его имеет другая фаза, последняя теряет устойчивость, в результате чего происходит ее превращение в фазу с большим удельным объемом.

Равенство удельных объемов обеспечивает присутствующим в структуре фазам достижение состояния термодинамического равновесия. Последнее способствует адекватному толкованию строения диаграмм состояния одно- и многокомпонентных систем.

1. *Физический* энциклопедический словарь. – М.: «Советская энциклопедия», 1983. – С.346.
2. *Циглер Г.* Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды. – М.: Мир, 1966. – 135 с
3. *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.
4. *Cahn J.W.* – Acta metallurgica, 1960, 8, №8 – P.554-562.1.
5. *Cahn J.W., Hillig W.B. and Sears G.W.*– Acta metallurgica, 1964, 12, №12. – P.1421-1439.

*Статья рекомендована к печати
докт.техн.наук В.А Луценко*

О.Г.Сидоренко, О.І.Бабаченко, А.П.Сухий, В.Є.Ольшанецький

Залежність фазового перетворення від співвідношення питомих об'ємів фаз, що беруть участь в перетворенні

Показано, що рівноважне співіснування двох з присутніх в системі фаз є можливим тільки при рівності їх питомих об'ємів. При порушенні термодинамічного рівноважного стану фаза з меншим питомим об'ємом втрачає стійкість і перетворюється на фазу з більшим питомим об'ємом. Показано, що рівність питомих об'ємів існуючих фаз визначає критичні температури фазових перетворень в однокомпонентних системах та будову діаграм стану багатоконпонентних систем.

Ключові слова: фазові перетворення, питомий об'єм фаз, термодинамічна рівновага,

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

Dependence of phase transformation from ratio of specific volumes involved in the conversion phases

It is shown that the equilibrium of the coexistence of the two phases present in the system is possible only in case of equality of specific volumes. In case of violation of thermodynamic equilibrium phase with a lower specific volume becomes unstable and turns into a phase with a high specific volume. It is shown that the equality of specific volumes of existing phase determines the critical temperatures of phase transitions in one-component system and the structure of the phase diagrams of multicomponent systems.

Keywords: phase transition, the specific volume of the phases, thermodynamic equilibrium,