

**О.Г.Сидоренко, И.П.Федорова, А.П.Сухой**

## **О КОРРЕКТНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИКИ К ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ**

Проанализированы некоторые особенности развития процессов теплообмена и объемных изменений при фазовых превращениях в сталях и сплавах при нагреве и охлаждении. Показано, что при определении способности превращений к развитию более предпочтительно использовать принцип Ле Шателье Брауна вместо свободных энергий Гиббса или Геймгольца

Известные методики исследования явлений природы или физических свойств материалов базируются на анализе особенностей реагирования подопытных объектов на дозированные количественно и во времени внешние энергетические воздействия заданного вида. В этом отношении исключением, возможно единственным, являются исследования фазовых превращений. Здесь сложилась практика анализа получаемых результатов экспериментов не в прямой зависимости от параметров внешнего энергетического воздействия, а от одного из выявляемых результатов этого воздействия. Так произошло при использовании температуры с целью отражения результатов теплового воздействия на исследуемый объект в момент развития в нём фазового превращения [1].

Можно предположить, что и начало, и последующее использование температуры в качестве параметра, отражающего не только состояние исследуемой системы, но и тепловое воздействие на неё, было связано как с лёгкостью и надёжностью её определения с помощью разработанных средств, так и с тем, что закономерность изменения температуры системы, в которой фазовое превращение не наблюдается, совпадает с закономерностью изменения выделяющейся (поглощаемой при нагреве) из системы при этом процессе количества теплоты [2]. Это подтверждается уравнением, с помощью которого определяют количество выделяющейся теплоты:

$$Q = c \cdot \Delta T \quad (1)$$

где  $c$  – теплоёмкость материала;  $\Delta T$  – разность между максимальной и минимальной температурами интервала, для которого выполняется расчет.

Но совпадение закономерностей изменения температуры и количества выделяющейся при охлаждении теплоты исчезает в момент начала развития фазового превращения. Температура после этого может и понижаться, и повышаться, или в течение некоторого времени оставаться постоянной, хотя в это же самое время она всё ещё превышает температуру окружающей среды. А это свидетельствует о том, что и в период развития превращения обмен теплотой между системой и средой не прекращается. Следовательно, непосредственно в период фазового

превращения закономерности изменения температуры системы, в которой она развивается, перестают совпадать с закономерностями изменения количества отводимой от него теплоты так, что уравнение (1) для этой цели применяться уже не может. Но необходимость выявления действительной закономерности изменения во времени количества отводимой при превращении теплоты даже не была сформулирована. В результате этого оказалось, что исследования фазовых превращений до настоящего времени выполняли вне их зависимости от изменений параметра, определяющего не только особенности, но и саму возможность развития этих превращений.

В сложившейся ситуации возможность продолжения исследований фазовых превращений с применением температуры в качестве функционального параметра была сохранена благодаря принятию целого комплекса разного рода допущений. Такими допущениями являются: тождественность температуры фазового превращения и температуры объекта, в котором это превращение развивается; прямая зависимость температуры фазового превращения от скорости охлаждения; необходимость достижения определённой степени переохлаждения для начала фазового превращения; и т. п.

Все эти допущения в своё время в силу кажущейся очевидности были приняты без доказательств, тем более, что их справедливость или ошибочность может быть установлена лишь при переходе к методикам исследований, базирующихся на учете процесса теплообмена.

И, тем не менее, даже в условиях установившейся системы допущений в развитии фазовых превращений сохранялись отдельные моменты, толкование которых не могло быть выполнено без учета зависимости фазовых превращений от энергообмена между системой и окружающей средой. В связи с этим была востребована разработка методик исследований, оперирующих зависимостью фазовых превращений от свободной энергии системы. С помощью этих методик анализируют особенности формирования и развития зародышей новых фаз, рассчитывают диаграммы фазовых состояний [1, 3].

Однако включение свободной энергии в состав инструментария, применяемого для исследования фазовых превращений, было выполнено также без учета участия теплоты в исследуемом явлении. В силу последнего становится необходимым проведение анализа уже самой правомерности применения свободной энергии в принятом качестве.

В соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна в выведенной из термодинамического равновесия системе могут развиваться только такие процессы, результаты которых противодействуют непосредственно тому виду внешнего энергетического воздействия, под влиянием которого система была выведена из равновесия [4]. При нагреве, в частности, в системе станут развиваться только такие процессы, при которых теплота поглощается, при охлаждении – при которых теплота выделяется. Кроме

того, опыт свидетельствует, что при возможности развития не одного, а нескольких процессов одновременно, преимущество всегда получает процесс, наиболее эффективно противодействующий внешнему воздействию. Это наблюдается в системах, в которых возможны фазовые превращения. Так, после начала фазового превращения при нагреве теплоты может поглощаться столько, что в отдельные моменты наблюдается уже не повышение, а понижение температуры.

При нагреве системы, в которой превращения не наблюдаются, поглощаемая теплота расходуется не только на повышение температуры, но и на увеличение её объёма, то есть, на выполнение работы. В термодинамике теплоту, поступающую в систему из окружающей среды принято считать положительной, а отрицательной – ту, которая отводится из системы во внешнюю среду. При этом и работу по увеличению объёма системы считают положительной и отрицательной – если объём системы уменьшается. Следовательно, при нагреве системы, в которой фазовые превращения не наблюдаются и теплота и работа всегда положительны.

В отличие от систем с постоянным фазовым составом, в системах, в которых развиваются невариантные превращения собственно превращения одной фазы в другую и, соответственно, поглощение теплоты происходит при постоянной температуре. При этом на любом этапе превращения исходной фазы с её фиксированными физическими свойствами в новую фазу также с фиксированными свойствами сопровождается фиксированными же параметрами энергетических изменений, приходящимися на единицу объёма исходной фазы. Такими являются удельное количество усваиваемой теплоты и удельное количество совершаемой при этом работы. Последнее выражается в изменении объёма новой фазы относительно исходной.

Принцип Ле Шателье-Брауна свидетельствует, что при фазовых превращениях, развивающихся в системе под влиянием внешнего теплового воздействия при постоянстве давления, объёмные изменения по отношению к процессам теплообмена имеют подчинённый характер. Это подтверждает и анализ уравнения для свободной энергии Гиббса ( $G$ ), записанного в следующем виде:

$$H = TS + G \quad (2)$$

где  $H$  - энтальпия;  $T$  - температура;  $S$  – энтропия.

Видно, что энтальпия системы с развивающимся превращением состоит из двух частей. Одна из них – энергия Гиббса  $G$  – может быть превращена в работу в изотермическом процессе при  $p=const$ . Другая –  $TS$ , не может быть превращена в работу, а только в теплоту, которой система обменивается с внешней средой. Но в то время как усваиваемая при нагреве теплота всегда положительна, что и определяет возможность развития фазовых превращений, то совершаемая при их развитии работа может приобретать как положительные, так и отрицательные значения. В

отношении последнего, для плавления, как развивающегося при нагреве фазового превращения, наиболее известным случаем является таяние льда. Объём, образующейся при этом воды, меньше исходного объёма льда. Это указывает на то, что совершаемая работа отрицательна. Если же обратиться к превращениям в твердом состоянии, то окажется, что здесь выполнение при нагреве отрицательной работы является достаточно распространённым явлением, особенно в системах обладающих полиморфизмом.

Возможность достижения свободной энергией Гиббса как положительных, так и отрицательных значений, при том, что направление внешнего теплового воздействия сохраняется неизменным, указывает на то, что этот показатель не может быть базовым при оценке способности фазовых превращений к развитию.

Еще более существенные замечания могут быть сделаны в отношении применения при исследовании фазовых превращений свободной энергии Гельмгольца ( $F$ ). Дело в том, что определение этой энергии предусматривает постоянство объёма исследуемой системы. Но это должно означать, что для сохранения постоянства объёма даже при тех, на первый взгляд кажущихся незначительными (несколько процентов) отличиях удельных объёмов находящихся в твердом или жидком состоянии исходной и новой фаз, потребуются настолько значительные изменения давления в системе, что это неизбежно приведёт к нарушению характера или приостановке превращений.

Результаты выполненного анализа свидетельствуют о том, что применение свободных энергий Гиббса и Гельмгольца в качестве одного из инструментов для определения направлений развития фазовых превращений не является обоснованным. В названном качестве следует применять положения принципа Ле Шателье-Брауна, позволяющего однозначно определять условия, которые обеспечивают фазовому превращению способность к развитию при внешнем тепловом воздействии.

1. *Теория превращений в металлах и сплавах.* Ч. 1. – М.: Мир, 1978. – 806 с.
2. *Сморodinский А.О.* Температура. – М.: Наука, 1981. – 160 с.
3. *Гуляев А.П.* Металловедение. – М.: Металлургия, 1986.- 542 с.
4. *Базаров И.П.* Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1983. – 344 с.

*Статья рекомендована к печати д.т.н., проф. И.Г.Узловым*