

---

УДК 669.1.017:536.42

Канд. техн. наук О. Г. Сидоренко<sup>1</sup>, канд. техн. наук И. П. Федорова<sup>1</sup>,  
А. П. Сухой<sup>1</sup>, д-р техн. наук В. Е. Ольшанецкий<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт черной металлургии НАНУ, г. Днепропетровск,

<sup>2</sup>Национальный технический университет, г. Запорожье

## О СУЩЕСТВОВАНИИ ЗАРОДЫШЕЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ В ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ УСТОЙЧИВОГО СОСТОЯНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ

*Показано, что после достижения определенного стабильного размера остаточными объемами низкотемпературной фазы, поступивших при нагреве в температурную область устойчивого состояния высокотемпературной фазы, а также зародышами низкотемпературной фазы, образовавшимися при температурах этой же области, дополнительное как увеличение, так и уменьшение их размеров должно сопровождаться выделением теплоты. А так как это запрещено с позиции принципа Ле Шателье-Брауна, то такие объемы низкотемпературной фазы могут бесконечно долго существовать в равновесии с высокотемпературной фазой.*

**Ключевые слова:** зародыши низкотемпературной фазы, области устойчивого состояния старой (новой) фазы, принцип Ле Шателье-Брауна.

В настоящее время известны предположения о возможности длительного существования зародышей низкотемпературной фазы в термодинамическом равновесии с высокотемпературной в области устойчивого состояния последней [1, 2]. Тем не менее преобладающим при этом является мнение о том, что образовавшиеся в высокотемпературной области зародыши

низкотемпературной фазы должны растворяться [3, 4]. Но в то же время ни первая, ни вторая из названных гипотез достаточных доказательств своей правоты не имеют.

Обоснование возможности длительного сосуществования объемов низкотемпературной фазы с высокотемпературной в области термодинамически устой-

чивого состояния последней выполняли с помощью методических приемов, предложенных в [5] для определения начальной величины зародыша низкотемпературной фазы, образующегося в переохлажденной высокотемпературной фазе. Основной особенностью этих приемов явилось то, что при сохранении предложения Гиббса [6] о раздельном учете энергетических затрат на формирование собственно объема зародыша и поверхности, отделяющей его от материнской фазы, был выполнен переход к использованию в качестве фактора, определяющего развитие зародыша новой фазы, теплоты фазового превращения, взамен ранее применявшейся в этом качестве убыли свободной энергии. Это обеспечило возможность применения для определения направления процесса принципа Ле Шателье-Брауна, благодаря чему был уточнен критерий, в соответствии с которым необходимо определять момент достижения зародышем фактической начальной величины. Таким критерием оказалось равенство абсолютных значений разного знака энергетических затрат на формирование собственно объема и окружающей зародыш поверхности.

В дополнение к предложенным в [5] уточнениям методики определения фактической величины зародыша новой фазы в настоящей работе способность зародышей (центров превращений) к росту или растворению оценивали в зависимости от изменений не полного, а только удельного теплового эффекта фазового превращения. Полный тепловой эффект  $Q_3$  представляет собой произведение двух независимых характеристик, одна из которых является удельным тепловым эффектом  $q_3$ , другая – объемом зародыша  $V_3$ :

$$Q_3 = V_3 \cdot q_3 = a^3 \cdot q_3, \quad (1)$$

где  $a$  – длина ребра, например, кубического зародыша.

В уравнении (1)  $q_3$  представляет собой сумму отнесенных к единице объема частных тепловых эффектов от изменения собственно объема зародыша и площади поверхности. В зависимости от складывающегося при данном размере зародыша характера частных тепловых эффектов  $q_{об.}$  и  $q_{нов.}$  от изменений соответственно объема и поверхности зародыша полный удельный тепловой эффект превращения  $q_3$  может приобретать и положительные, и отрицательные значения. Объем же зародыша  $V_3$  всегда положителен. Данные о  $V_3$  и  $q_3$  обеспечивают возможность определения сопровождающего изменения размера зародыша полного теплового эффекта  $Q_3$ . Но способность зародыша к росту или растворению качественно определяет не масштабность эффекта, а характер сложившегося при данных размерах зародышей удельного теплового эффекта, что и является предметом данного исследования.

Рассмотрим изменения, которые могут происходить в системе при преодолении низкотемпературной фазой при нагреве критической температуры превращения  $T_0$ . Так как при росте образовавшегося выше  $T_0$

зародыша высокотемпературной фазы, т.е. при увеличении его объема и поверхности раздела с материнской низкотемпературной фазой, теплота только поглощается (+), то уравнение для сопровождающего этот процесс полного теплового эффекта запишется в следующем виде:

$$a^3 \cdot q_3 = a^3 \cdot q_{об.} + 6 \cdot a^2 \cdot q_{нов.},$$

откуда удельный тепловой эффект при росте зародыша высокотемпературной фазы будет равен:

$$q_3 = q_{об.} + \frac{6 \cdot q_{нов.}}{a}, \quad (2)$$

Но уравнение (2) применимо для определения удельного теплового эффекта только до тех пор, пока превращение низкотемпературной фазы в высокотемпературную не достигнет половины объема системы. Это связано с тем, что площадь поверхности раздела между растущим центром низкотемпературной фазы и окружающей его материнской фазой возрастает лишь до достижения полураспада исходной фазы. После этого площадь раздела начинает сокращаться, так как ее величину определяет объем находящейся теперь уже в меньшем количестве исходной фазы. А так как при сокращении площади раздела теплота за счет этого начинает высвобождаться, то для этого случая и знак перед вторым членом в уравнении (2) необходимо поменять на «-». Кроме того, если принять, что размерный параметр, к которому стремится  $a$ , составляет  $A$ , то изменение параметра убывающего объема распадающейся фазы после преодоления ею полураспада в соответствующих уравнениях должно записываться как  $A-a$ . Такая запись обеспечит возможность учета влияния поверхностной составляющей удельной теплоты превращения на полный удельный тепловой эффект в зависимости последнего от размера остаточных объемов низкотемпературной фазы при преобладании в системе объема высокотемпературной фазы.

При составлении уравнений, описывающих возможное развитие процессов при нагреве системы, можно также предположить вариант, при котором на каком-нибудь из этапов рост центров высокотемпературной фазы прекращается и начинается обратное превращение высокотемпературной фазы в низкотемпературную. В этом случае поглощение теплоты должно прекратиться и начаться ее выделение. Поэтому при составлении уравнения для этого случая и знак перед частным удельным эффектом  $q_{об.}$  в уравнении типа (2) должен быть заменен на «-». Более того, если обратное превращение высокотемпературной фазы в низкотемпературную началось при преобладании в системе низкотемпературной фазы, то одновременно с уменьшением объема центров будет уменьшаться и площадь поверхности их раздела с низкотемпературной. А следовательно, и знак перед частным удельным тепловым эффектом  $q_{нов.}$  должен быть «-», так как

теплота при этом должна выделяться. Если же предполагаемый обратный процесс начнет развитие при преобладании в системе высокотемпературной фазы, то площадь поверхности ее раздела с низкотемпературной фазой должна будет увеличиваться, так как объем центров последней увеличивается. Поэтому в составляемом для последнего случая уравнении член  $q_{ног.}$  должен иметь знак «+», так как теплота превращения при увеличении площади поверхности раздела поглощается. Кроме того, и учет влияния поверхностной составляющей на полный удельный эффект необходимо будет выполнять в зависимости от размерного параметра не уменьшающегося объема высокотемпературной фазы, а увеличивающегося низкотемпературной, то есть от изменения значения  $A-a$ .

Если предположить, что  $q_{об.} = 1,0$  Дж/см<sup>3</sup>, а  $q_{ног.} = 1,0$  Дж/см<sup>2</sup>, то в соответствии с изложенным выше уравнения, описывающие при нагреве системы процессов упростятся до следующего вида:

$$q_{з.1} = 1 + \frac{6}{a}; \quad (3)$$

$$q_{з.2} = 1 - \frac{6}{A-a}; \quad (4)$$

$$q_{з.3} = -1 - \frac{6}{a}; \quad (5)$$

$$q_{з.4} = -1 + \frac{6}{A-a}. \quad (6)$$

Уравнение (3) по содержанию идентично уравнению (2) и описывает изменения удельного теплового эффекта при росте зародышей высокотемпературной фазы; уравнение (4) описывает изменения в системе при продолжающемся превращении низкотемпературной фазы в высокотемпературную в условиях превы-

шения объема высокотемпературной фазы над объемом еще не распавшейся низкотемпературной; уравнение (5) описывает изменения при начавшемся обратном превращении центров высокотемпературной фазы в низкотемпературную при преобладании в системе объема последней; уравнение (6) описывает изменения при росте остаточных объемов низкотемпературной фазы в условиях превышения объемом высокотемпературной фазы объема низкотемпературной.

Изменения полного удельного теплового эффекта, отвечающие уравнениям (3)–(6), графически отражены на рис. 1. В соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна, при нагревах не могут развиваться процессы, которые сопровождаются высвобождением теплоты. На рис. 1 этому соответствует выделенная штриховкой область отрицательных значений удельного теплового эффекта. Так что попадание в область отрицательных значений полного удельного теплового эффекта участков кривых для  $q_{з.2}$ ,  $q_{з.3}$ ,  $q_{з.4}$  указывает на то, что соответствующие этому процессы при нагреве развиваться не могут.

Анализ приведенных на рис. 1 данных свидетельствует о существенных отличиях начальных и завершающих этапов фазовых превращений, развивающихся при нагреве и охлаждении. Так, в отличие от процессов при охлаждении [5], при нагреве начало превращения низкотемпературной фазы в высокотемпературную не ограничено необходимостью преодоления зародышами высокотемпературной фазы критического размера. С другой стороны, последние этапы превращения при нагреве отличает то, что образование высокотемпературной фазы за счет распада остаточных объемов низкотемпературной не может развиваться до полного расходования последней. Это связано с тем, что при превышении объемом высокотемпературной фазы объема низкотемпературной

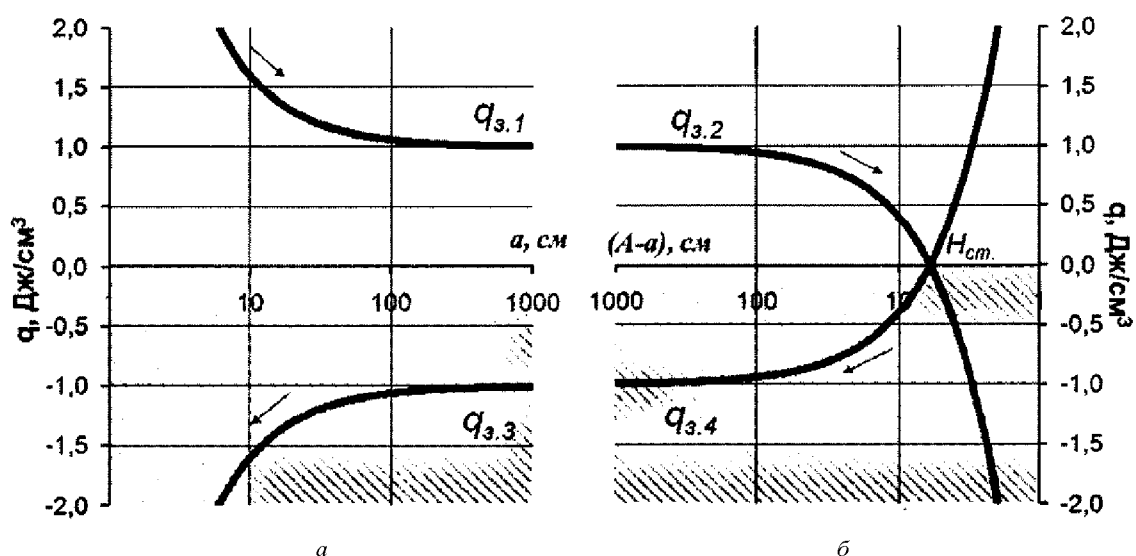


Рис. 1. Изменение удельного теплового эффекта при росте и растворении зародышей (центров) высокотемпературной фазы (а) и остаточных объемов низкотемпературной фазы (б)

одновременно с ростом количества теплоты, потребляемой продолжающим увеличением объемом высокотемпературной фазы начинается высвобождение теплоты за счет сокращения межфазной поверхности раздела. А так как и при продолжающемся уменьшении размеров остаточных объемов низкотемпературной фазы частный положительный удельный тепловой эффект от уменьшения собственно объема остается постоянным, а отрицательный от изменения площади поверхности раздела возрастает, то при некоторой величине остаточного объема, равной  $H_{cm}$ , они сравниваются, и если бы уменьшение остаточного объема продолжалось и далее, то при продолжающемся нагреве вместо поглощения системой теплоты должно было бы начаться ее высвобождение. А так как это с позиции принципа Ле Шателье-Брауна запрещено, то остаточные объемы низкотемпературной фазы, даже оставаясь длительное время при температурах устойчивого состояния высокотемпературной фазы, растворяться не могут.

Метод учета изменений удельного теплового эффекта для анализа развития фазовых превращений был применен и для оценки обоснованности известных предположений [3, 4] о способности низкотемпературных зародышей, образовавшихся при температурах стабильности высокотемпературной фазы, только к растворению. Последнее может быть выполнено с помощью следующих двух уравнений:

$$q_{\epsilon 1} = -1 + \frac{6}{a}; \quad (7)$$

$$q_{\epsilon 2} = 1 - \frac{6}{a}. \quad (8)$$

Уравнение (7) описывает изменения удельного теплового эффекта при росте зародыша низкотемпературной фазы; уравнение (8) – при его растворении. Так как рассматриваемые рост и растворение зародышей должны происходить в объеме устойчивой высокотемпературной фазы, то запрещенными процессами являются те, при развитии которых теплота выделяется. В связи с этим на рис. 2 штриховкой отмечена область отрицательных значений удельного теплового эффекта.

Характер описываемых уравнениями (7) и (8) кривых свидетельствует о том, что вопреки установившемуся мнению зародыши низкотемпературной фазы после образования в высокотемпературной области могут не только растворяться, но и подрастать. Растворению должны быть подвержены зародыши, получившие при образовании размеры большие, чем  $a_{cm}$ ; подрастанию – те из зародышей, которые при образовании приобрели размеры меньшие, чем  $a_{cm}$ . Но и уменьшение первых зародышей, и увеличение вторых может происходить только до тех пор, пока они не приобретают размер  $a_{cm}$ . После этого дополнительные изменения размеров зародышей происходить не могут, так как и увеличение, и уменьшение их размеров по отношению к  $a_{cm}$  должно сопровождаться высвобождением

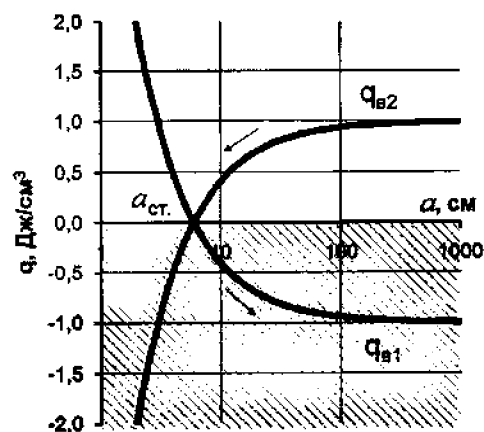


Рис. 2. Изменение удельного теплового эффекта при росте ( $q_{\epsilon 1}$ ) и растворении ( $q_{\epsilon 2}$ ) зародышей низкотемпературной фазы, образующихся в температурной области стабильного существования высокотемпературной фазы

теплоты, что исключено в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна. Отсюда следует, что зародыши низкотемпературной фазы с размерами, равными  $a_{cm}$ , могут бесконечно долго существовать в равновесии с высокотемпературной фазой в температурной области ее устойчивого состояния.

Очевидно, и остаточные объемы, распадавшиеся при нагреве низкотемпературной фазы, и образовавшиеся в высокотемпературной области зародыши той же низкотемпературной фазы, находившиеся в термодинамическом равновесии с высокотемпературной фазой, при достижении системой при охлаждении температуры фазового превращения могут становиться центрами этого превращения.

В заключении отметим, что к аналогичным выводам можно прийти и с позиций нарушения в системе термического равновесия при флуктуационном образовании зародышей с размером меньше  $a_{cm}$ , что требует для такого рода изменений вмешательства внешней среды [7]. Кроме того, в источнике [8] отмечается, что существуют определенные проблемные моменты, касающиеся особенностей зарождения (исчезновения) второй фазы из-за нескомпенсированных избытков поверхностной энергии. Поэтому слишком малые объемы новой фазы не способны в термодинамическом плане к дальнейшему росту (или растворению), что и обеспечивает возможность их длительного существования в окрестности температурной точки фазового перехода.

### Список литературы

1. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов / Я. И. Френкель. – Л.: Наука, 1972. – 424 с.
2. Стеценко В. Ю. О зародышевании при затвердевании металлов / В. Ю. Стеценко, Е. И. Марцкевич. – Металлургия машиностроения, 2007, – № 1. – С. 32–37.
3. Тиллер У. А. Затвердевание / У. А. Тиллер // Физическое металловедение. – М.: Мир, 1963. – Т. II. – С. 155–225.

4. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах / Дж. Кристиан. – М. : Мир, 1978. – Ч. 1. – 806 с.
5. Сидоренко О. Г. Уточнение методики определения наименьшей величины реального зародыша новой фазы / О. Г. Сидоренко, И. П. Федорова, А. П. Сухой // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2008. – № 2. – С. 88–92.
6. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы / Дж. В. Гиббс. – М.-Л. : Гостехиздат, 1950. – 492 с.
7. Ольшанецкий В. Е. Об использовании парциальных химических потенциалов компонентов термодинамических систем при описании фазовых равновесий / В. Е. Ольшанецкий // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2008. – № 2. – С. 34–39.
8. Уманский Я. С. Физика металлов / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков. – М. : Атомиздат, 1978. – 352 с.

Одержано 11.03.2011

**Сидоренко О.Г., Федорова І.П., Сухой А.П., Ольшанецкий В.Ю. Про існування зародків низькотемпературної фази в температурній зоні стійкого стану високотемпературної фази**

*Показано, що після досягнення певного стабільного розміру залишковими об'ємами низькотемпературної фази, що надійшли при нагріванні в температурну зону стійкого стану високотемпературної фази, а також зародками низькотемпературної фази, що утворилися при температурах цієї ж зони, додаткове як збільшення, так і зменшення їхніх розмірів повинне супроводжуватися виділенням теплоти. А так як це заборонено з позиції принципу Ле Шательє-Брауна, то такі об'єми низькотемпературної фази можуть нескінченно довго існувати в рівновазі з високотемпературною фазою.*

**Ключові слова:** зародки низькотемпературної фази, області стійкого стану старої (нової) фази, принцип Ле Шательє-Брауна.

**Sidorenko O., Fedorova I., Sukhoy A., Ol'shanetskiy V. About existence of low temperature phase embryos in temperature area of the stable state of high temperature phase**

*It is shown, that after achievement of the certain stable size in residual volumes of low-temperature phase, acted at heating in temperature area of a steady condition of a high-temperature phase, and also germs low-temperature phase, formed at temperatures of same area, additional both the increase, and decrease of their sizes should be accompanied by heat evolution. Due to fact that it is forbidden from a position of a principle of Le Shatelier-Brown such low-temperature phase volumes can exist indefinitely long in balance with a high-temperature phase.*

**Key words:** embryos of low temperature phase, old (new) phase stable state area, principle of Le Shatelier-Brown.