

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

К ВОПРОСУ О КОРРЕКТНОСТИ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИТИЧЕСКОЙ ВЕЛИЧИНЫ ЗАРОДЫША НОВОЙ ФАЗЫ

Показано, что при внешнем термическом воздействии на систему критическую величину зародыша новой фазы определяет равенство абсолютных значений объемной и поверхностной составляющих теплоты его образования.

Современное состояние вопроса. В соответствии с предложением Гиббса [1] способность образующихся зародышей новой фазы к развитию исследуют, учитывая отдельно энергетические затраты на формирование собственно объема зародыша и поверхности, отделяющей его от исходной фазы. В настоящее время оценку названных энергетических затрат выполняют, оперируя изменениями свободной энергии Гельмгольца (F) или Гиббса (G). При этом исходя из того, что образование собственно объема зародыша приводит к уменьшению свободной энергии, а площади поверхности раздела – к ее увеличению, вызванное этим изменение убыли свободной энергии Гиббса (ΔG), например, записывают с помощью следующего уравнения:

$$\Delta G = -\Delta G_{об.} + \Delta G_{пов.} = -V \cdot \Delta g + S \cdot \gamma, \quad (1)$$

где $\Delta G_{об.}$ – убыль объемной составляющей свободной энергии; $\Delta G_{пов.}$ – изменение поверхностной составляющей свободной энергии; Δg – убыль удельной объемной составляющей свободной энергии; γ – поверхностное натяжение единицы поверхности раздела; V – объем зародыша; S – площадь поверхности зародыша.

Если рассматриваемые зародыши имеют кубическую форму, то уравнение (1) после соответствующих преобразований записывают [2] в следующем виде:

$$\Delta G = -a^3 \cdot \Delta g + 6 \cdot a^2 \cdot \gamma, \quad (2)$$

где a – длина ребра куба.

Очевидно, справедливость уравнения (2) должна соблюдаться, независимо от величин фактически установленных или произвольно выбранных значений Δg и γ . В связи с этим для упрощения и, как представляется, повышения наглядности приводимого в настоящей работе графического материала, предположим, что Δg и γ имеют значения $1,0 \text{ дж/см}^3$ и $1,0 \text{ дж/см}^2$ соответственно. В этом случае зависимость убыли свободной энергии Гиббса от величины образующихся зародышей графически отразит кривая на рис.1. Видно, что по мере увеличения размеров зародышей ΔG сначала имеет возрастающие положительные значения, которые после достижения максимума при a_m начинают понижаться. После пересечения

нулевой горизонтали, ΔG приобретает уже только увеличивающиеся отрицательные значения.

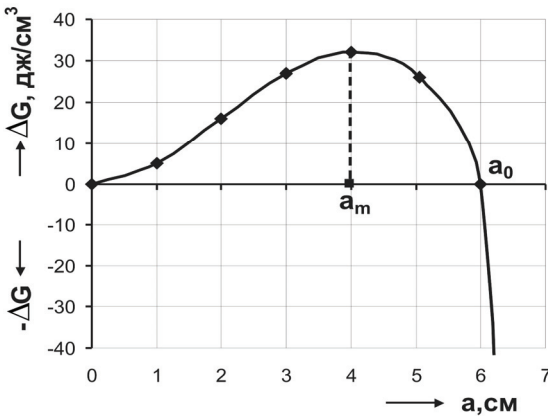


Рис. 1. Изменение свободной энергии в зависимости от размеров образующихся зародышей.

Принято считать, что критическим размером, разграничивающим способность образовавшихся зародышей к последующему развитию или растворению является такой, при котором

достигается максимум положительного значения изменения свободной энергии. Объясняют это тем, что и рост зародышей с размерами большими, чем a_m , и растворение зародышей с размерами, меньшими, чем a_m , приводит к убыли ΔG .

Критический размер зародыша определяют, приравнявая к нулю первую производную от ΔG по a , и после соответствующей обработки полученного при этом нового уравнения, определяют значение длины ребра кубического зародыша, при котором ΔG имеет максимум:

$$a_m = \frac{4\gamma}{\Delta g} \quad (3)$$

Однако при том, что математическая сторона определения величины зародыша, при котором достигается максимум положительного значения свободной энергии, замечаний не вызывает, возникают сомнения в том, что именно такое значение ΔG является критическим в отношении способности зародышей к дальнейшему развитию. Более того, возникают сомнения и в обоснованности применения для выбранной цели категории «убыль свободной энергии». Источник названных сомнений содержится в следующем.

В термодинамике оценку способности системы к выполнению работы проводят путем учета изменений свободной энергии. При объемных изменениях системы выполняемую работу W определяют по убыли свободной энергии Гиббса. В связи с этим уравнение (1) иногда записывают в следующем виде:

$$W = -W_{об.} + W_{пов.} \quad (4)$$

где $W_{об.}$ и $W_{пов.}$ – объемная и поверхностная составляющие работы изменения объема системы при образовании зародыша.

Однако, так как в термодинамике условились работу расширения системы обозначать знаком «плюс», а сжатия «минус», то оказывается, что уравнение (4) может быть справедливым только для случаев, когда при образовании, а также дальнейшем росте зародыша объем системы уменьшается. И это действительно наблюдается в большинстве случаев фазовых превращений. Тем не менее, известны и многие отклонения от этого, особенно при полиморфных превращениях. Но если объем системы при образовании и последующем росте зародыша новой фазы не уменьшается, а увеличивается, первый член уравнения (4) должен быть не отрицательным, а положительным. В то же время, так как при образовании и последующем росте зародыша работа формирования поверхности раздела между ним и окружающей его материнской фазой может только возрастать, знак «+» при втором члене уравнения (4) сохраняется. В результате этого сумма положительных частных составляющих работы может быть только положительной. Но в этом случае задача по определению критического размера зародыша теряет смысл, так как в соответствии с известной трактовкой рост зародыша, а следовательно и развитие фазового превращения в целом при возрастании ΔG не может иметь место. Тем не менее, и кристаллизация воды или кремния, и выделение из аустенита избыточного феррита, и множество других фазовых превращений являются реальными процессами. Это свидетельствует о том, что известная методика не в состоянии объединить и однозначно объяснить развитие исследуемых с ее помощью процессов со всеми их выявляемыми особенностями, а следовательно, она не является корректной.

Постановка задачи. Несоввершенство известной методики является следствием того, что при ее разработке не была учтена значимость причинно-следственной цепочки, конечным звеном которой являются исследуемые процессы. Так, в подавляющем числе случаев исследуемые процессы развиваются в системах, выводимых из состояния термодинамического равновесия путем внешнего термического воздействия, заключающегося в том, что систему переносят в среду с температурой, отличающейся от ее собственной. Но в этом случае, в соответствии с принципом Ле Шателье–Брауна, формой передачи энергии, с помощью которой система может вернуться в состояние равновесия, может быть только теплота.

Высвобождение (поглощение) теплоты из подвергнутой термическому воздействию системы происходит за счет изменения подвижности или частоты колебаний составляющих систему атомов или молекул и сопровождается изменением ее температуры. Если при этом давление сохраняется постоянным, то одновременно с изменением температуры изменяется и объем системы, то есть выполняется работа. А это, в свою очередь, приводит к дополнительному высвобождению или поглощению теплоты.

Если в процессе изменения температуры физические свойства не меняются, то понижение температуры приводит к сжатию системы, а повы-

шение – к ее расширению. Соответственно этому при понижении температуры системы за счет работы сжатия происходит дополнительное высвобождение теплоты, а при повышении температуры – ее поглощение. Очевидно, при этом направление поступления теплоты и знаки, символизирующие это поступление (в термодинамике условились поступающую в систему теплоту обозначать знаком «+», а высвобождающуюся из нее – «-»), совпадают с теми, которые характерны для теплоты, поступающей за счет изменения частоты колебаний или подвижности атомов или молекул.

Однако в большинстве случаев свойства материала, из которого состоит система, при изменениях температуры меняются. А это может и способствовать выполнению работы, и затруднять ее выполнение. Крайним случаем последнего может быть изменение знака выполняемой работы на противоположный тому, который можно было бы ожидать в соответствии с направлением изменения температуры. В соответствии с этим изменяется на противоположный и знак направления поступления теплоты от выполняемой работы изменения объема. А это уже свидетельствует о том, что при понижении температуры, например, вся высвобождающаяся за счет уменьшения частоты колебаний атомов в форме теплоты энергия полностью пределы системы не покидает, а частично расходуется на выполнение работы по ее расширению.

До тех пор, пока в системе не наблюдается фазовых превращений, изменение ее способности к выполнению работы вплоть до изменения знака при выполняемой работе на противоположный при понижении (повышении) температуры происходит непрерывно. Подобное наблюдается, например, при постепенном понижении температуры воды до $+4^{\circ}\text{C}$ и ниже. При фазовых превращениях изменение физических свойств материала системы происходит скачкообразно. Соответственно этому скачкообразно изменяется и способность материала к выполнению работы изменения объема, вплоть до возможного изменения на противоположный и знака, указывающего на ее направление.

Изложение основных материалов исследования. Приведенные выше данные экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что убыль свободной энергии при термическом воздействии на систему не может служить фактором обеспечивающим однозначное определение способности образующегося зародыша новой фазы к росту или к растворению. В дополнение к этому следует отметить, что не имеется достаточного и теоретического обоснования, подтверждающего возможность направления известного положения термодинамики об определении направления процесса восстановления термодинамического равновесия системы по убыли свободной энергии для определения способности образовавшихся зародышей к росту или растворению, то есть начальному этапу фазового превращения. В самом деле, возможность применения убыли свободной энергии в качестве показателя направления процесса доказываемая на основании способности энтропии к возрастанию [3, 4]. Но такое

свойство энтропии проявляется только при самопроизвольных (необратимых) процессах. Фазовые превращения иногда также относят к необратимым процессам [4]. Однако само по себе фазовое превращение необратимым процессом быть не может, так как при завершённом его цикле удельные количества и высвобождающейся при охлаждении, и поглощаемой при нагреве теплот по абсолютной величине между собой равны. Так что изменение энтропии, а следовательно и свободной энергии, при фазовых превращениях равно нулю. Другое дело, что фазовые превращения могут участвовать в самопроизвольном процессе, но уже в качестве одного из механизмов, обеспечивающих его развитие.

В связи с отказом от применения убыли свободной энергии в качестве показателя направления развития зародышей, образующихся при термическом воздействии на систему первый этап задачи по уточнению известной методики определения критического размера состоит в выявлении такого участвующего в формировании зародышей процесса, развитие которого определяется только условиями внешнего воздействия и не зависит от физических свойств выводимой из равновесия системы.

Поиск такого процесса может быть выполнен с помощью принципа Ле Шателье–Брауна. Этот принцип устанавливает, что «внешнее воздействие, выводящее систему из термодинамического равновесия, вызывает в системе процессы, стремящиеся ослабить эффект воздействия» [5]. Рассматриваемым в пределах настоящей работы внешним воздействием является термическое. Это воздействие направлено на сообщение системе в максимально короткий период времени температуры среды, в которую эту систему помещают. Ослабить эффект внешнего воздействия, то есть замедлить скорость изменения температуры системы может развитие в системе только таких физических процессов, суммарным энергетическим результатом которых является высвобождение теплоты (если температура среды ниже температуры системы), за счет чего восполняется убыль теплоты из системы или поглощение теплоты (если температура среды выше температуры системы), благодаря чему усваиваются поступающие из среды ее количества.

Следовательно, в соответствии с принципом Ле Шателье–Брауна, процессом, развитие которого определяется только условиями термического воздействия является теплообмен между системой и окружающей средой. Рост или растворение зародышей также подчинены все той же необходимости развития в системе процессов, направленных на ослабление внешнего эффекта. В связи с этим тепловой эффект, сопровождающий рост или растворение зародыша, оказывается фактором, контролирующим его способность к развитию.

В числе частных физических процессов в системе, обеспечивающих необходимый суммарный энергетический эффект, могут иметь место и такие, результаты которых могут представляться направленными не на ослабление, а на усиление эффекта внешнего воздействия (образование

межфазной поверхности; объемные изменения системы и др.). Однако в целом и эти процессы оказываются звеньями, необходимыми и обязательными для достижения основного результата – ослабления эффекта внешнего воздействия. Так, если образование зародышей происходит в охлаждаемой системе, ослабление эффекта внешнего воздействия могло бы быть обеспечено выделением теплоты за счет превращения лишь самого объема исходной фазы в новую. Однако для того, чтобы зародыш стал таковым, необходимо формирование межфазной границы между зародышем и исходной фазой. Последнее же происходит не с высвобождением, а с поглощением энергии. Поэтому уравнение для описания суммарного теплового эффекта Q образования зародыша должно быть следующим:

$$Q = -Q_{об.} + Q_{нов.}, \quad (5)$$

где $Q_{об.}$ и $Q_{нов.}$ – частные тепловые эффекты образования объема зародыша и окружающей его межфазной поверхности соответственно.

К последнему можно еще добавить, что и само по себе значение $Q_{об.}$ содержит в себе и частный тепловой эффект от изменения объема новой фазы относительно материнской, а он может быть и положительным и отрицательным. Но так как для данного фазового превращения изменение объема всегда постоянно, то такую детализацию в последующем можно не выполнять.

Если зародыш имеет кубическую форму, уравнение (5) приобретает следующий вид:

$$Q = -a^3 \cdot q_{об.} + 6 \cdot a^2 \cdot q_{нов.}, \quad (6)$$

где $q_{об.}$ – тепловой эффект образования единицы объема новой фазы; $q_{нов.}$ – тепловой эффект образования единицы площади границы раздела между новой и материнской фазой.

Если предположить, что $q_{об.} = 1,0 \text{ Дж/см}^3$, а $q_{нов.} = 1,0 \text{ Дж/см}^2$, то графически уравнение (6) полностью совпадает с представленной на рис. 1 кривой, полученной при подобном допущении для уравнения (2).

Совпадение кривых от уравнений (2) и (6), объясняется идентичностью методики их формирования. А если еще учесть, что теплота является физической реализацией убыли энтальпии – термодинамического потенциала, с помощью которого определяют способность системы к высвобождению или поглощению теплоты, – то и последующий анализ можно было бы выполнять по аналогии с тем, который учитывает убыль свободной энергии. Но при этом сохранились бы и недостатки, характерные для такого анализа. Оперирование же непосредственно тепловым эффектом образования зародышей обеспечивает возможность однозначного определения их способности к дальнейшему росту с помощью все того же принципа Ле Шателье–Брауна. Так, конкретизируя названный принцип для систем, выводимых из равновесия путем термического воздействия, можно уточнить, что в таких системах возможно развитие только таких про-

цессов, тепловой эффект от которых направлен на понижение скорости изменения температуры системы, и невозможно – таких процессов, тепловой эффект от которых способствовал бы ее повышению.

В пределах настоящей работы рассматривается в основном воздействие, приводящее к понижению температуры системы. В этом случае к развитию могут быть способны только такие процессы, при которых теплота высвобождается. На рис.2 этому соответствует область отрицательных ее значений, которая находится ниже горизонтали нулевого значения теплоты. И к развитию запрещены те из процессов, при которых теплота поглощается. На рис.2 этому соответствует область положительных значений теплоты.

В соответствии с выполненными уточнениями становится очевидным, что из числа образовавшихся ниже температуры фазового равновесия зародышей к последующему росту могут быть способны только те из них, размеры которых превышают значение a_0 (рис.2), так как теплота при этом выделяется. При размерах зародышей меньших, чем a_0 , их предполагаемый рост может сопровождаться только поглощением теплоты. Об этом свидетельствует то, что отрезок кривой 1, заключенный между точками 0 и a_0 попадает в область положительных значений теплоты. Так что ограничения, налагаемые принципом Ле Шателье–Брауна, при применении теплоты в качестве фактора, контролирующего рост зародышей, позволяют установить, что рост зародышей с размерами, меньшими чем a_0 , происходить не может независимо от того, будет ли последовательное увеличение зародышей в интервале размеров от 0 и до a_0 приводить к увеличению или уменьшению поглощаемой при этом теплоты..

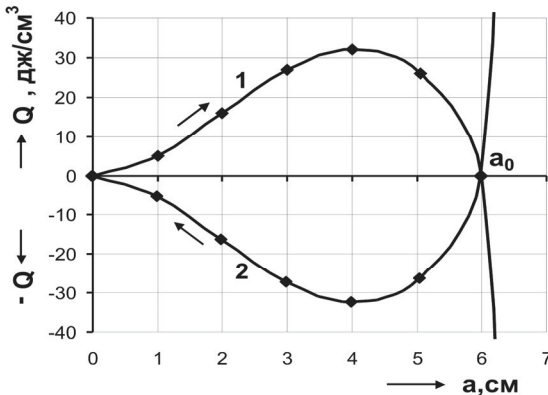


Рис.2. Тепловой эффект, сопровождающий рост (кривая 1) и растворение (кривая 2) зародыша новой фазы при охлаждении системы.

С помощью принципа Ле Шателье–Брауна может быть выполнена оценка и способности зародышей к растворению.

При растворении, то есть уменьшении размеров зародыша, объемная составляющая теплового эффекта $Q_{об}$ приобретет знак «+», так как теплота при этом процессе должна поглощаться. А так как при уменьшении объема сокращается и площадь окружающей зародыш межфазной поверхности, то за счет этого сокращения теплота будет высвобождаться («-»). В

результате этого уравнение для случая растворения зародыша приобретает вид:

$$Q = a^3 \cdot q_{об.} - 6 \cdot a^2 \cdot q_{нов.} \quad (7)$$

Кривая 2 (рис.2), полученная на основе уравнения (7) свидетельствует, что при размерах зародышей больших a_0 , их растворение невозможно, так как это должно сопровождаться положительным тепловым эффектом. Но при размерах зародышей меньших, чем a_0 , их растворение обеспечивает высвобождение теплоты. Это свидетельствует о том, что такой процесс имеет право на развитие.

Очевидно, критическим размером, разграничивающим способность образовавшихся зародышей к последующему росту или растворению, должен быть такой, при котором будет соблюдено равенство частных тепловых эффектов, получаемых от изменения собственно объема зародыша и площади окружающей его межфазной поверхности. Это должно иметь место при размере зародыша, равном a_0 (рис.2). Определить такой размер можно приравняв нулю тепловой эффект от процесса в соответствии с уравнением (6):

$$0 = a_0^3 \cdot q_{об.} + 6 \cdot a_0^2 \cdot q_{нов.} \quad (8)$$

откуда

$$a_0 = a_{кр.} = \frac{6q_{нов.}}{q_{об.}} \quad (9)$$

Заключение. Таким образом, при внешнем термическом воздействии на систему, фактором, на основе которого возможно определение способности образовавшихся зародышей к последующему росту или растворению, является тепловой эффект этого процесса. При этом критический размер зародыша может быть определен с помощью уравнения (9).

1. *Гиббс Дж.В.* Термодинамические работы. – М.–Л.: Гостехиздат, 1950.–492с.
2. *Новиков И.И.* Теория термической обработки металлов. – М.: Металлургия, 1978. – 392с.
3. *Карпатьянц М.Х.* Химическая термодинамика. – М. – Л.: ГХИ, 1959.–611с.
4. *Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н.* Химическая термодинамика. – М.: Металлургия, 1973. – 256с.
5. *Физический энциклопедический словарь.* – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 929 с.

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