

# Трансформация потенциала Гиббса применительно к анализу фазовых превращений в конечных объемах металла

Аганаев Ю.П.<sup>1,2</sup>, Гурьев А.М.<sup>3,1</sup>, Лыгденов Б.Д.<sup>3,2†</sup>, Бутуханов В.А.<sup>2</sup>

†lygdenov59@mail.ru

<sup>1</sup>Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, пр. Ленина 46, 656038, Барнаул

<sup>2</sup>Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, ул. Ключевская 40, 670013, Улан-Удэ, Российская Федерация

<sup>3</sup>Уханьский текстильный университет, ул. ФангЖи 1, 430073, Ухань, КНР

В работе, на основе анализа, показано изменение изобарного потенциала при фазовых переходах, что связано с выделением скрытой теплоты кристаллизации, с процессами перераспределения в системе растворенного вещества и формирования поверхности новой фазы. Локализация выделения скрытой теплоты кристаллизации на границе раздела фаз приводит к существенному перегреву поверхности твердой фазы. В связи с этим, более вероятным представляется механизм кристаллизации, протекающий при меньших удельных значениях потенциала Гиббса и который сопровождается затратами тепловой энергии на упорядочивание структуры, перераспределение вещества, формирование новых поверхностей раздела.

**Ключевые слова:** потенциал Гиббса, кристаллизация, железо.

## Transformation of potential of Gibbs in relation to the analysis of phase transformations in final volumes of metal

Y.P. Aganaev<sup>1,2</sup>, A.M. Guryev<sup>3,1</sup>, B.D. Lygdenov<sup>3,2</sup>, V.A. Butukhanov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>I.I. Polzunov's Altai State Technical University, Pr. Lenina 46, 656038, Barnaul

<sup>2</sup>East-Siberian State University of Technology and Management, Klyuchevskaya str. 40, 670013, Ulan-Ude

<sup>3</sup>Wuhan Textile University, FangZhi Road 1, 430073, Wuha, China

In this paper authors show the change in the free energy of the phase transitions. In phase transitions observed release of the latent heat of crystallization, the redistribution of solute in the system and the formation of the surface of the new phase. Localization of latent heat of crystallization on the phase boundary leads to a significant overheating surface of the solid phase. In this regard, a more probable mechanism of crystallization, this occurs at lower values of the specific Gibbs potential. This is accompanied by the cost of thermal energy on the ordering of the structure, redistribution of substance, the formation of new interfaces.

**Keywords:** the potential of Gibbs, crystallization, iron.

Общепринятый подход к использованию термодинамики для анализа фазовых переходов опирается на качественное описание процесса, предложенного Тамманом [1], где показано, что существует равновесная температура, при которой свободные энергии фаз равны. Соотношения между параметрами твердой и жидкой фаз, сосуществующих в равновесии, определяются условием:

$$G_s = G_L \quad (1),$$

где  $G_s$  – изобарный потенциал Гиббса для твердой фазы;  $G_L$  – изобарный потенциал Гиббса для жидкой фазы.

Величины изобарных потенциалов Гиббса твердой и жидкой фаз зависят от температуры. Эти зависимости пересекаются только в единственной точке, которая соответствует температуре фазового перехода  $T_s$ . При температурах ниже  $T_s$  свободная энергия твердой фазы

меньше свободной энергии жидкой фазы, поэтому в этой области устойчиво существует твердая фаза. Напротив, меньшее значение, свободной энергия жидкой фазы, чем свободной энергии твердой фазы в области температур, превышающих  $T_s$ , объясняет устойчивость существования жидкого агрегатного состояния.

При температуре  $T_s$  состояние системы описывается выражением (1), когда фазы находятся в равновесии. Условием начала процесса кристаллизации является:

$$G_s < G_L \quad (2)$$

По Тамману условие (2) выполняется, если жидкая фаза охлаждена до температуры, называемой фактической, которая всегда ниже равновесной температуры  $T_s$ . Разность между равновесной и фактической температурами обозначается, как параметр переохлаждения.

Механизм затвердевания с использованием степенных зависимостей числа центров кристаллизации и скорости роста кристаллов от параметра переохлаждения представлен в литературе, в частности в работе [2]. При малых значениях параметра переохлаждения число центров кристаллизации незначительно, а скорость роста кристаллов достаточно велика. В этих условиях формируется крупнозернистая структура металла.

При больших значениях переохлаждения, образуются большое число центров кристаллизации, и при малой скорости роста кристаллов формируется мелкозернистая структура.

С дальнейшим развитием представлений о процессе кристаллизации потенциал Гиббса стали выражать через энтальпию и энтропию системы, включающую твердую и жидкую фазы [3,4]:

$$\begin{aligned} G_s &= H_s - S_s T, \\ G_L &= H_L - S_L T \\ \Delta G_1 &= \Delta H - \Delta S T, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\Delta H$  – энтальпия, при изобарическом процессе это количество теплоты, выделившейся при фазовом переходе,  $T$  – абсолютная температура,  $\Delta S$  – изменение энтропии, являющейся мерой неупорядоченности строения фазы

В работе [5] представлены количественные выражения, описывающие накопление растворенного компонента сплава перед фронтом растущих кристаллов и условия их устойчивого роста. По аналогии с представлениями Таммана было введено понятие концентрационного переохлаждения, возникающего перед фронтом растущих кристаллов в жидкой фазе, в результате накопления растворенного компонента. Впоследствии было показано, что накопление растворенного компонента сплава равносильно введению в систему вещества, приводящего к снижению свободной энергии [6]. Потому, при кристаллизации наряду с тепловым равновесием необходимо учитывать факторы, влияющие на химическое равновесие. Из фундаментального уравнения для открытых систем [7] следует, что:

$$\Delta G_2 = \mu \Delta n, \quad (4)$$

где  $\mu$  – химический потенциал, растворенного компонента,  $\Delta n$  – количество молей, растворенного вещества.

В процессе кристаллизации между фазами формируется поверхность раздела, обладающая определенной энергией. Поверхность раздела фаз оказывает влияние на направление и форму роста кристаллов, на процессы

гомогенного или гетерогенного зародышеобразования. [6]. В общем виде влияние поверхности раздела на процесс кристаллизации можно представить в виде:

$$\Delta G_3 = \sigma \Delta F, \quad (5)$$

где  $\sigma$  – поверхностная энергия,  $\Delta F$  – изменение площади поверхности раздела фаз в процессе кристаллизации.

Таким образом, изменение изобарного потенциала при фазовых переходах связано с выделением скрытой теплоты кристаллизации, с процессами перераспределения в системе растворенного вещества и формирования поверхности новой фазы, что представляет собой сумму выражений (3,4,5), значения которых вычитаются от энтальпии в связи затратами тепловой энергии:

$$\Delta G = \Sigma \Delta G_i = \Delta H - \Delta S T - \mu \Delta n - \sigma \Delta F \quad (6)$$

Использование выражения (6) в представленном виде для анализа фазовых превращений может дать только качественные характеристики процесса, поэтому представляет интерес трансформация выражения (6) для отдельных случаев кристаллизации металлов и сплавов, например микрообъемов, с использованием некоторых допущений:

Допущение 1. Выражение (6) может быть использовано для систем неопределенно больших, вплоть до бесконечных размеров. Если за элемент системы принять атом, то 1 грамм-моль вещества обеспечивает условие достаточно большого количества элементов системы.

Допущение 2. В рассматриваемом объеме металла обеспечивается баланс тепла и вещества. Все процессы в системе связаны с изменением внутренней энергии.

Допущение 3. В системе существует поверхность раздела фаз, на которой происходит процессы описываемые выражением (6), в частности выделение тепловой энергии (энтальпии) и превращение ее в механическую энергию колебаний, вращений, переноса вещества и упорядочивания атомов в новой фазе.

Допущение 4. Переход частиц жидкой фазы в твердую фазу происходит на граничной поверхности, имеющей конечные размеры. Потому возможно определение доли изменения потенциала Гиббса применительно к одной частице или единице поверхности.

Допущение 5. Условия кристаллизации металлов и сплавов могут быть равновесными при  $\Delta G = 0$ , или неравновесными при  $\Delta G > 0$ .

Выражение (6) по аналогии фундаментальным

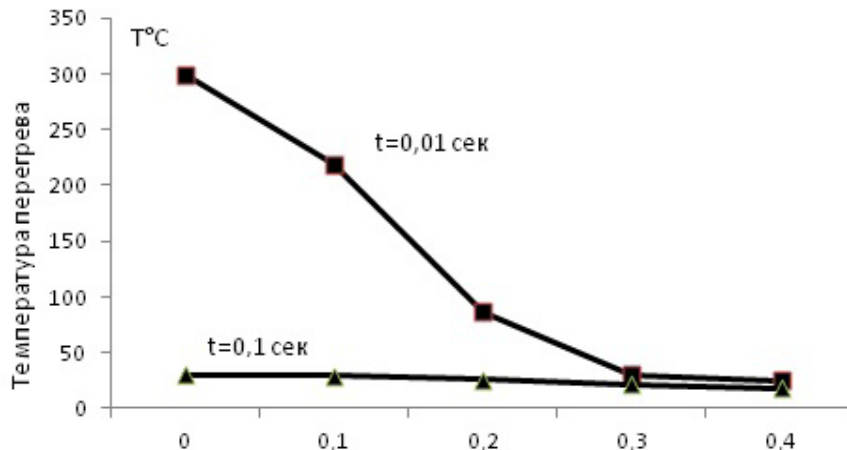


Рис. 1. Расчет температуры перегрева в зависимости от поверхности раздела.

Таблица 1

уравнением для открытых систем [7] трансформируем в уравнение с частными производными.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)dn = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)dn - T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)dn - S\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)dn - \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)dn - \sigma\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)dn - F\left(\frac{\partial \sigma}{\partial n}\right)dn \quad (7)$$

где  $dn$  – изменение количества атомов в одной из сосуществующих фаз.

Решение уравнения с трансформированным потенциалом Гиббса представляет собой сложную проблему, связанную с разработкой физических моделей взаимодействия элементов системы. Вместе с тем, очевидно, что решения уравнений находятся в определенном диапазоне значений, определяемых граничными условиями. В таб.1 представлены результаты расчета удельного значения изобарного потенциала для некоторых металлов, полученные делением значений мольной энтальпии на количество атомов в моле или единице площади, которые являются граничными условиями уравнения (7).

Удельные значения изобарного потенциала могут быть использованы для определения температуры твердой фазы в результате выделения скрытой теплоты кристаллизации.

Из данных, в приведенных в таб.1, применительно к железу, можно определить максимальный прирост температуры на поверхности раздела в результате локализации тепловыделения, используя выражение для расчета зависимости температуры от наличия мгновенного плоского источника тепла [10].

$$T(x, t) = \left\{ \frac{nQ_2}{c\gamma(4\pi at)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{x^2}{4at}\right) \right\}, \quad (8)$$

где  $Q_2$  – поверхностная интенсивность источника тепла, Дж/см<sup>2</sup>,  $c\gamma$  – объемная теплоемкость, Дж/см<sup>3</sup>,  $a$  – температуропроводность, см<sup>2</sup>/сек.

Расчеты производили в соответствии со значениями теплофизических показателей приведенных в работе [11], при  $t = 0,01 - 0,1$  сек, толщине кристаллизующегося слоя 10-3м, откуда рассчитали количество тепловыделяющих элементов сечения ( $n$ ), как отношение толщины к межатомному расстоянию в решетке железа, а также поверхностную интенсивность источников тепла в виде произведения количества тепловыделяющих элементов сечения на максимальное значение удельного изобарного потенциала. Результаты расчетов представлены на рис.1.

Как видно из рис.1, локализация выделения скрытой теплоты кристаллизации на границе раздела фаз приводит к существенному перегреву поверхности твердой фазы [12,13]. В связи с этим, более вероятным представляется механизм кристаллизации, протекающий при меньших удельных значениях потенциала Гиббса и который сопровождается затратами тепловой энергии на

Удельные значения изобарного потенциала некоторых металлов

Металл	Межатомное расстояние, $\times 10^{-10}$ м, [8]	$\Delta H_{пл}$ , Дж/моль, [9]	$\Delta G$ /атом Дж* $10^{-20}$	$\Delta G/m^2$ , Дж/м <sup>2</sup>
Железо	2,48	13,8	0 - 2,29	0 - 0,37
Медь	2,55	13	0 - 2,15	0 - 0,33
Алюминий	2,86	10,8	0 - 1,8	0 - 0,22
Никель	2,49	17,5	0 - 2,9	0 - 0,22

упорядочивание структуры, перераспределение вещества, формирование новых поверхностей раздела.

### Выводы

1. Трансформация потенциала Гиббса заключается в том, что элементами термодинамической системы выступают атомы, которые обладают частью энергии системы и реализуют ее при взаимодействии с другими элементами системы.

2. При фазовых превращениях взаимодействие атомов металлов происходит на границе раздела, где локализуется выделение тепла, перераспределение вещества и упорядочивание структуры.

3. Эффективность использования представленного подхода показана на примере кристаллизации железа, где рассчитана температура перегрева поверхности раздела для случая максимальных значений потенциала Гиббса.

4. Показано, что более вероятным представляется механизм кристаллизации, протекающий при меньших удельных значениях потенциала Гиббса и который сопровождается упорядочиванием структуры, перераспределением вещества, формированием новых поверхностей раздела.

5. Решение уравнения с трансформированным потенциалом Гиббса представляет собой сложную проблему, связанную с разработкой физических моделей взаимодействия элементов системы.

### Литература

- G. Tamman. Krystallisieren und Schmelzen. Leipzig. 38 (1903).
- A.N. Zadiranov, A.M. Kats. Theoretical bases of crystallization of metals and alloys. M.:RUDN (2007) 62 p. (in Russian) [А.Н. Задиранов., А.М. Кац. Теоретические основы кристаллизации металлов и сплавов: М., РУДН. (2007) 62 с.]
- U. Vayngard. Introduction to the physics of crystallization of metals. M.:Mir. (1967) 16 p. (in Russian) [У. Вайнгард. Введение в физику кристаллизации металлов. М.:Мир. (1967) 16 с.]
- A. Ubbelode. Melting and crystal structure. M.:Mir.

- (1969) 78 p. (in Russian) [А. Уббелоде. Плавление и кристаллическая структура. М.:Мир. (1969) 78 с.]
5. V. Chalmers. Theory of solidification. M.:Metallurgy. (1968) 48 p. (in Russian) [Б. Чалмерс. Теория затвердевания. М.:Металлургия. (1968) 48 с.]
  6. M. Flemings. Processes of solidification. M.:Mir. (1977) 327 p.(in Russian) [М. Флемингс. Процессы затвердевания. М.:Мир. (1977) 327 с.]
  7. F. Danieys, R. Olberti. Physical chemistry. M.:Mir. (1978) 67 p. (in Russian) [Ф. Даниельс, Р. Олберти. Физическая химия. М.:Мир. (1978) 67 с.]
  8. K.J. Smitlz. Metals. Handbook. M.:Metallurgy. (1976) 32 p. (in Russian) [К.Дж. Смитлз. Металлы.Справочник. М.:Металлургия. (1976) 32 с.]
  9. V.A. Rabinovich, Z.Y. Khavin. Brief chemical Handbook. M.:Chemistry. (1977) 42 p. (in Russian) [В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Краткий химический справочник. М.:Химия. (1977) 42 с.]
  10. N.N. Rykalin. Calculations for thermal processes in welding. M.:GNTI. (1951) 31 p. (in Russian) [Н.Н. Рыкалин. Расчеты тепловых процессов при сварке. М.:ГНТИ. (1951) 31 с.]
  11. V.N. Matkhanov, M.V. Grechneva. Thermal modes of arc welding of steels. Irkutsk:IPI. (1992) 59 p. (in Russian) [В.Н. Матханов, М.В. Гречнева. Тепловые режимы электродуговой сварки сталей. Иркутск: Издательство ИПИ. (1992) 59 с.]
  12. Y.P. Aganayev, A.M. Guryev, Ts. Erdenebat. Polzunov almanac. 2, 96 (2013) (in Russian) [Ю.П. Аганаев, А.М. Гурьев, Ц. Эрдэнэбат. Ползуновский альманах. 2, 96 (2013)].
  13. Y.P. Aganayev, A.M. Guryev, B.D. Lygdenov, Mey Shunchi. Fundamental problems in materials science. 1, 115 (2014). (in Russian) [Ю.П. Аганаев, А.М. Гурьев, Б.Д. Лыгденов, Мэй Шунчи. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 1, 115 (2014).]