



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-3-74-77>
УДК 621.745.35

Поступила 22.07.2021
Received 22.07.2021

ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДОГО И ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь, ул. Бялыницкого-Бирули, 11. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

А. В. СТЕЦЕНКО, МОУВО «Белорусско-Российский университет», г. Могилев, Беларусь, пр. Мира, 43

На основе термодинамических расчетов показано, что в интервале температур 298–1273 К нагрев и охлаждение алюминия являются термодинамически равновесными процессами. При нагреве алюминия происходит уменьшение молярной объемной энергии Гиббса и увеличение молярной граничной энергии нанокристаллов. При охлаждении алюминия происходит увеличение молярной объемной энергии Гиббса и уменьшение молярной граничной энергии нанокристаллов. Жидкий алюминий является наноструктурной системой. Дендритные микрокристаллы формируются из нанокристаллов. Они играют большую роль в процессах изменения структуры алюминия при его нагреве и охлаждении.

Ключевые слова. Алюминий, нанокристаллы, кристаллизация, термодинамика, энергия Гиббса, граничная энергия, энтальпия, энтропия.

Для цитирования. Марукович, Е. И. Термодинамика твердого и жидкого алюминия / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // *Литье и металлургия*. 2021. № 3. С. 74–77. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-3-74-77>.

THERMODYNAMICS OF SOLID AND LIQUID ALUMINIUM

E. I. MARUKOVICH, V. Yu. STETSENKO, Institute of Technology of Metals of National Academy of Sciences of Belarus, Mogilev, Belarus, 11, Bialynitskogo-Biruli str. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

A. V. STETSENKO, Belarusian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.

Based on thermodynamic calculations, it is shown that in the temperature range of 298–1273 K, heating and cooling of aluminum are thermodynamically equilibrium processes. When aluminum is heated, the molar volume energy of Gibbs decreases and the molar boundary energy of nanocrystals increases. When aluminum is cooled, the molar volume energy of Gibbs increases and the molar boundary energy of nanocrystals decreases. Liquid aluminum is a nanostructured system. Dendritic microcrystals are formed from nanocrystals. They play a large role in the processes of changing the structure of aluminum during its heating and cooling.

Keywords. Aluminum, nanocrystals, crystallization, thermodynamics, Gibbs energy, boundary energy, enthalpy, entropy.

For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Thermodynamics of solid and liquid aluminium. *Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 3, pp. 74–77. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-3-74-77>.

Алюминий служит основой алюминиевых сплавов, которые являются перспективными конструкционными материалами благодаря их легкости, доступности и относительно невысокой стоимости. Механические свойства алюминиевых сплавов существенно зависят от их микроструктуры. Она, как известно, определяется кристаллизацией при переходе сплавов из жидкого состояния в твердое. Для алюминиевых сплавов этот процесс будет зависеть от состояния твердого и жидкого алюминия.

Твердое состояние металла в зависимости от температуры определяется известным термодинамическим уравнением [1]:

$$G_T^S = H_T^S - TS_T^S, \quad (1)$$

где G_T^S , H_T^S , S_T^S – соответственно молярные энергия Гиббса, энтальпия и энтропия твердого металла при нормальном давлении; T – температура металла.

Значение H_T^S определяется следующим уравнением [1]:

$$H_T^S = H_{298}^S + \int_{298}^T C_p^S dT, \quad (2)$$

где C_p^S – молярная теплоемкость твердого металла при температуре от 298 К до температуры плавления T_0 ; H_{298}^S – молярная энтальпия твердого металла при температуре 298 К.

Значение C_p^S для многих металлов можно рассчитать по уравнению [2]:

$$C_p^S = aT + b, \quad (3)$$

где a и b – константы, не зависящие от температуры.

Из уравнений (2) и (3) с учетом того, что $H_{298}^S = 0$ получим уравнение для значения H_T^S :

$$H_T^S = (T - 298) \left[a + \frac{b}{2} (T + 298) \right]. \quad (4)$$

Значение S_T^S определяется по уравнению [1]:

$$S_T^S = S_{298}^S + \int_{298}^T \frac{C_p^S}{T} dT, \quad (5)$$

где S_{298}^S – молярная энтропия твердого металла при температуре 298 К.

Из уравнений (3) и (5) получаем следующее значение S_T^S :

$$S_T^S = S_{298}^S + a(\ln T - \ln 298) + b(T - 298). \quad (6)$$

Если численное значение энтропии S_T^S при заданной температуре T известно, то из уравнений (1) и (4) получаем уравнение для расчета G_T^S :

$$G_T^S = (T - 298) \left[a + \frac{b}{2} (T + 298) \right] - TS_T^S. \quad (7)$$

Если численное значение энтропии S_T^S при заданной температуре T неизвестно, то из уравнений (1), (4) и (6) получаем уравнение для расчета G_T^S :

$$G_T^S = (T - 298) \left[a + \frac{b}{2} (T + 298) \right] - T \left[S_{298}^S + a(\ln T - \ln 298) + b(T - 298) \right]. \quad (8)$$

Жидкое состояние металла в зависимости от температуры определяется известным термодинамическим уравнением [1]:

$$G_T^L = H_T^L - TS_T^L, \quad (9)$$

где G_T^L , H_T^L , S_T^L – соответственно молярные энергия Гиббса, энтальпия и энтропия жидкого металла при нормальном давлении.

Значение H_T^L рассчитывается по уравнению [1]:

$$H_T^L = H_{T_0}^S + H_L + \int_{T_0}^T C_p^L dT, \quad (10)$$

где $H_{T_0}^S$ – молярная энтальпия твердого металла при температуре T_0 ; H_L – молярная энтальпия жидкого металла; C_p^L – молярная теплоемкость жидкого металла. Значение C_p^L для многих металлов определяется уравнением [2]:

$$C_p^L = C, \quad (11)$$

где C – константа, не зависящая от температуры.

Из уравнений (4), (10), (11) получаем следующее уравнение для значения H_T^L :

$$H_T^L = (T_0 - 298) \left[a + \frac{b}{2} (T_0 + 298) \right] + H_L + C(T - T_0). \quad (12)$$

Значение S_T^L определяется уравнением [1]:

$$S_T^L = S_{T_L}^L + \int_{T_L}^T \frac{C_p^S}{T} dT, \quad (13)$$

где $S_{T_L}^L$ – молярная энтропия жидкого металла при известной температуре T_L . Тогда из уравнений (13) и (11) получаем значения для S_T^L :

$$S_T^L = S_{T_L}^L + C(\ln T - \ln T_L). \quad (14)$$

Если численное значение энтропии S_T^L при заданной температуре T известно, то из уравнений (9) и (12) получаем уравнение для расчета G_T^L :

$$G_T^L = (T_0 - 298) \left[a + \frac{b}{2} (T_0 + 298) \right] + H_L + C(T - T_0) - TS_T^L. \quad (15)$$

Если численное значение энтропии S_T^L при заданной температуре T неизвестно, то из уравнений (9), (12), (14) получаем уравнение для расчета G_T^L :

$$G_T^L = (T_0 - 298) \left[a + \frac{b}{2} (T_0 + 298) \right] + H_L + C(T - T_0) - T \left[S_{TL} + C(\ln T - \ln T_L) \right]. \quad (16)$$

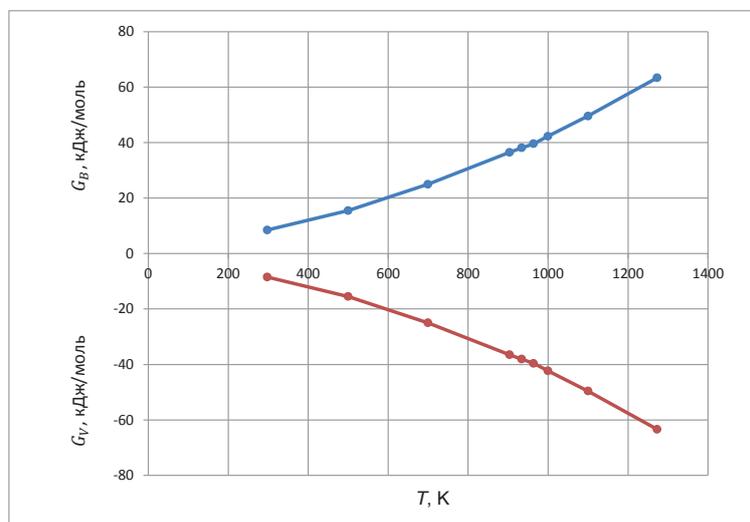
Принимаем для алюминия [2]: $a = 21,0$ Дж/(моль·град); $b = 12,6$ Дж/(моль·град²); $C = 29,3$ Дж/(моль·град); $H_L = 10,8$ кДж/моль; $T_0 = 934$ К; $S_{298}^S = 28,5$ Дж/(моль·град); $S_{500}^S = 41,5$ Дж/(моль·град); $S_{1000}^L = 73,3$ Дж/(моль·град). Исходя из этих данных, по формулам (4), (6)–(8), (12), (14)–(16) получаем значения термодинамических функций твердого и жидкого алюминия, которые приведены в таблице.

Расчетные значения термодинамических функций твердого и жидкого алюминия

Термодинамические функции	T, К								
	298	500	700	904	934	964	1000	1100	1273
H_T^S , кДж/моль	0	5,2	10,9	17,3	18,3	–	–	–	–
S_T^S , Дж/(моль·град)	28,5	41,5	51,5	59,5	60,3	–	–	–	–
$-G_T^S$, кДж/моль	8,5	15,5	25,0	36,5	38,1	–	–	–	–
H_T^L , кДж/моль	–	–	–	–	29,1	30,0	31,0	33,9	39,0
S_T^L , Дж/(моль·град)	–	–	–	–	71,9	72,2	73,3	75,8	80,5
$-G_T^L$, кДж/моль	–	–	–	–	38,1	39,6	42,3	49,6	63,4

Значения G_T^S и G_T^L , по сути, являются молярными объемными энергиями Гиббса (G_V) твердого и жидкого металла. Из таблицы следует, что при уменьшении температуры величина G_V увеличивается, т. е. $\Delta G_V > 0$. Это означает, что процесс охлаждения алюминия термодинамически невозможен. Но он реален, и только потому, что в процессе охлаждения алюминия происходит убыль молярной граничной энергии G_B , т. е. $\Delta G_B < 0$. На основании термодинамических расчетов установлено, что процессы плавления и кристаллизации металлов происходят в равновесных условиях [3, 4]. Это означает, что при $T = T_0$ $G_V + G_B = 0$. Согласно данным таблицы, зависимость G_V от температуры в интервале 700–1100 К близка к прямолинейной. Поэтому следует считать, что $G_V = -G_B$, так как процессы нагрева и охлаждения обратимы. Зависимости G_V и G_B твердого и жидкого алюминия от температуры приведены на рисунке.

Из рисунка видно, что при нагреве жидкого алюминия происходит увеличение G_B , а при его охлаждении – уменьшение G_B . Этот процесс можно объяснить, приняв, что в расплаве алюминия стабильно существуют нанокристаллы, имеющие граничную энергию. На основании термодинамических расчетов



Молярная объемная энергия Гиббса и молярная граничная энергия твердого и жидкого алюминия в зависимости от температуры

установлено, что жидкие металлы состоят в среднем на 96% из нанокристаллов и на 4% – из атомов [5]. Наличие нанокристаллов фаз в расплаве Al – Si-сплава подтверждено экспериментально методом SANS (метод малоуглового рассеяния нейтронов) [6]. Поэтому жидкий алюминий следует считать наноструктурной системой.

При плавлении микрокристаллы распадаются на нанокристаллы, при кристаллизации происходит обратный процесс. Охлаждение затвердевшего алюминия уменьшает G_B . Это происходит в основном за счет сокращения поверхностей нанокристаллов, поскольку удельная граничная (поверхностная) энергия слабо зависит от температуры, а жидкий алюминий очень хорошо смачивает твердый алюминий [7]. При охлаждении твердого алюминия его сжатие осуществляется не только за счет уменьшения периода кристаллической решетки, но и по причине уплотнения металла вследствие сокращения поверхностей нанокристаллов. В результате уменьшаются дефекты упаковки нанокристаллов, что приводит к увеличению прочности металла.

Алюминий имеет гранецентрированную кубическую решетку. При его охлаждении с 873 до 473 К период кристаллической решетки уменьшается с 0,41170 до 0,40668 нм, т. е. на величину 0,005 нм [8]. За счет этого относительное сжатие алюминия составляет 1,2%. При охлаждении алюминия с 900 до 500 К температурный коэффициент линейного расширения снижается с $37,6 \cdot 10^{-6}$ до $26,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, т. е. на величину $1,08 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [8]. При этом относительное сжатие алюминия составляет 2,9%. Тогда относительное уменьшение размеров заготовки за счет сокращения поверхностей нанокристаллов равно 1,7%. Следовательно, вклад нанокристаллов в процесс охлаждения алюминия выше, чем атомов кристаллической решетки. Такой же вывод можно сделать для нагрева алюминия, поскольку эти процессы обратимы.

Таким образом, следует считать, что в интервале температур 298–1273 К нагрев и охлаждение алюминия являются термодинамически равновесными процессами, в которых большую роль играют нанокристаллы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кубашевский О., Олкокк К.Б. *Металлургическая термохимия*. М.: Metallurgiya, 1982. 392 с.
2. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: Справ. / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Metallurgiya, 1976. 660 с.
3. Марукович Е.И., Стеценко В.Ю. Термодинамические основы плавления металлов // *Литье и металлургия*. 2020. № 1. С. 14–17.
4. Марукович Е.И., Стеценко В.Ю. Термодинамические основы кристаллизации металлов // *Литье и металлургия*. 2020. № 2. С. 8–11.
5. Марукович Е.И., Стеценко В.Ю. Структура металлического расплава // *Литье и металлургия*. 2020. № 1. С. 18–20.
6. Calvo-Dahlborg M., Popel P.S., Kramer M.J. et al. Superheat-dependent microstructure of molten Al – Si alloys of different compositions studied by small angle neutron scattering // *Journal of Alloys and Compound*. 2013, vol. 550, pp. 9–22.
7. Алюминий: свойства и физическое металловедение: Справ. / Под ред. Д.Е. Хэтча. М.: Metallurgiya, 1989. 422 с.
8. Свойства элементов: Справ. / Под ред. М.Е. Дрица. М.: Metallurgiya, 1985. 672 с.

REFERENCES

1. Kubashevskij O., Olkokk K.B. *Metallurgicheskaya termohimiya* [Metallurgical thermochemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1982. 392 p.
2. *Svojstva elementov. CH. 1 Fizicheskie svojstva: Spravochnik* [Item Properties. Part 1. Physical Properties: Reference]. Pod red. G.V. Samsonova. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976. 660 p.
3. Marukovich E.I., Stetsenko V.Yu. Termodinamicheskie osnovy plavljeniya metallov [Thermodynamic bases of metals melting]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 1, pp. 14–17.
4. Marukovich E.I., Stetsenko V.Yu. Termodinamicheskie osnovy kristallizacii metallov [Thermodynamic foundations of metal crystallization]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no 2, pp. 8–11.
5. Marukovich E.I., Stetsenko V.Yu. Struktura metallicheskogo raspplava [Metal melt structure]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*. 2020, no. 1, pp. 18–20.
6. Calvo-Dahlborg M., Popel P.S., Kramer M.J. et al. Superheat-dependent microstructure of molten Al – Si alloys of different compositions studied by small angle neutron scattering. *Journal of Alloys and Compound*, 2013, vol. 550, pp. 9–22.
7. *Alyuminij: svojstva i fizicheskoe metallovedenie: Spravochnik* [Aluminium: properties and physical metal science: Reference]. Pod red. D. E. Hetcha. Moscow, Metallurgiya Publ., 1989, 422 p.
8. *Svojstva elementov: Spravochnik* [Item Properties: Reference]. Pod red. M. E. Drica. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985. 672 p.