



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-1-14-17>
УДК 621.745.35

Поступила 10.02.2020
Received 10.02.2020

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь, ул. Бялыницкого-Бурули, 11. E-mail: lms@itm.by

На основании термодинамических расчетов показано, что плавление металлов – равновесный процесс, который происходит при постоянной температуре. При плавлении микрокристаллы в основном распадаются на нанокристаллы. Металлический расплав – двухфазная система, состоящая из нанокристаллов и атомного газа. В металлическом расплаве стабильно существуют нанокристаллы размером от единиц до сотен нанометров.

Ключевые слова. Плавление металлов, нанокристаллы, атомы, термодинамика, ионы, микрокристаллы.
Для цитирования. Марукович, Е. И. Термодинамические основы плавления металлов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // *Литье и металлургия*. 2020. № 1. С. 14–17. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-1-14-17>.

THERMODYNAMIC METAL MELTING BASES

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: lms@itm.by

Based on thermodynamic calculations, it is shown that metal melting is an equilibrium process that occurs at a constant temperature. In melting, microcrystals mainly disintegrate into nanocrystals. Metal melt is a two-phase system consisting of nanocrystals and atomic gas. Nanocrystals ranging in size from one to hundreds of nanometers exist stably in the metal melt.

Keywords. Metal melting, nanocrystals, atoms, thermodynamics, ions, microcrystals.
For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Thermodynamic metal melting bases. *Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 1, pp. 14–17. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-1-14-17>.

Плавление металлов – гетерогенный термодинамический процесс, происходящий при постоянной температуре. Выше нее металл находится в жидком состоянии. Принято считать, что плавление не может происходить при термодинамически равновесной температуре [1]. Хотя это мнение термодинамически не обосновано, оно лежит в основе теории плавления металлов и сплавов.

При термодинамическом равновесии гетерогенного процесса, которым является плавление, молярные энергии Гиббса жидкой и твердой фаз равны. Это условие выражается известным уравнением:

$$H_c - T_0 S_c = H_s - T_0 S_s, \quad (1)$$

где H_c и H_s – соответственно молярные энтальпии жидкой и твердой фаз; S_c и S_s – соответственно молярные энтропии жидкой и твердой фаз; T_0 – равновесная температура плавления.

Известно, что $H_c - H_s$ равна молярной энтальпии плавления H_m . Поэтому условие термодинамического равновесия (1) можно записать следующим образом:

$$H_m = T_0 (S_c - S_s). \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что затрачиваемая тепловая энергия в процессе плавления металлов полностью идет на увеличение энтропии системы, т. е. на максимальное разрушение ее микрокристаллической структуры. Причем этот энергетически оптимальный процесс происходит при постоянной температуре T_0 в термодинамически равновесных условиях. Исходя из этого, произведем термодинамический расчет процесса плавления металлов.

Для жидкой и твердой фаз изменения молярных энергий Гиббса dG_c и dG_s определяются по уравнениям [2]:

$$dG_c = V_c dP_c - S_c dT, \quad dG_s = V_s dP_s - S_s dT, \quad (3)$$

где V_c и V_s – соответственно молярные объемы жидкой и твердой фаз; P_c и P_s – соответственно давление в жидкой и твердой фазах; T – температура жидкой и твердой фаз.

При термодинамическом равновесии выполняется условие $dG_c = dG_s$. Тогда из уравнений (2) и (3) получим:

$$\frac{H_M}{T_0} dT = V_c dP_c - V_s dP_s. \quad (4)$$

Это уравнение определяет равновесные условия плавления металлов. При постоянном значении удельной межфазной поверхностной энергии (σ) сферического кристалла радиуса r значения P_s и V_s определяются следующими уравнениями [3]:

$$P_s = -\frac{2\sigma}{r}, \quad V_s = \frac{M}{\rho}, \quad (5)$$

где M и ρ – соответственно молекулярный (атомный) вес и плотность кристалла металла.

Тогда уравнение (4), учитывая (5) и то, что $P_c = \text{const}$, преобразуется в следующее уравнение термодинамического равновесия процесса плавления металлов:

$$\frac{H_M}{T_0} dT = -\frac{2\sigma M}{\rho r^2} dr. \quad (6)$$

Интегрируя левую часть уравнения (6) от T_0 до температуры окончания процесса плавления T_c , а правую часть – от радиуса кристалла начала плавления r_s до радиуса кристалла конца этого процесса r_c , получаем после соответствующих преобразований:

$$T_c - T_0 = \frac{2\sigma M T_0}{H_M \rho} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_s} \right). \quad (7)$$

Поскольку $H_M > 0$, $r_c \ll r_s$, то $T_c \gg T_0$. Но это противоречит экспериментальным температурным кривым процесса плавления металлов. Они, как известно, плавятся при постоянной температуре, т. е. должно выполняться условие $T_c = T_0$. Но оно, при термодинамическом расчете, не выполняется, поскольку принято считать, что $\sigma = \text{const}$. Следует полагать, что σ определяется следующим уравнением [3]:

$$\sigma = kr, \quad (8)$$

где k – коэффициент пропорциональности, который является постоянной величиной. В этом случае $P_s = \text{const}$. Поскольку $P_c = \text{const}$, то (4) сводится к следующему уравнению:

$$\frac{H_M}{T_0} dT = 0. \quad (9)$$

Это означает, что равновесная температура плавления металла является постоянной величиной, что подтверждается экспериментально. Следовательно, плавление металлов – равновесный термодинамический процесс, который осуществляется при $T_0 = \text{const}$ и $\sigma = kr$.

Пусть при плавлении металла его сферический микрокристалл радиуса r_1 , имеющий удельную межфазную поверхностную энергию σ_1 , распадается на n одинаковых сферических нанокристаллов радиусом r_2 с удельной межфазной поверхностной энергией σ_2 каждый. Изменение энергии Гиббса этого процесса ΔG_{12} будет определяться следующим уравнением:

$$\Delta G_{12} = 4\pi r_2^2 n \sigma_2 - 4\pi r_1^2 \sigma_1. \quad (10)$$

Значения r_1 , σ_1 и σ_2 равны:

$$r_1 = r_2 \sqrt[3]{n}, \quad \sigma_1 = k r_1, \quad \sigma_2 = k r_2. \quad (11)$$

Подставляя их в (10), получаем $\Delta G_{12} = 0$. Это означает, что процесс распада микрокристаллов на нанокристаллы является равновесным и составляет суть механизма плавления металлов.

Принято считать, что при плавлении металлов микрокристаллы распадаются на атомы [1]. Но в этом случае $\sigma_2 = 0$ и $\Delta G_{12} \neq 0$, что соответствует неравновесному процессу, т. е. не относится к плавлению металлов. Кроме того, распад микрокристаллов только на атомы в процессе плавления не возможен, поскольку удельная теплота плавления металлов в среднем составляет всего 4% от их удельной теплоты

сублимации, которая равна удельной теплоте атомизации [4]. Это означает, что при плавлении металлов атомизируется в среднем только 4% ионов.

Механизм процесса плавления металлов можно представить следующим образом. Примерно 4% ионов микрокристаллов «забирают» свои коллективизированные электроны и образуют свободные атомы. На это расходуется теплота плавления металлов. При атомизации ионов уменьшается концентрация свободных электронов. Это приводит к тому, что в кристаллических решетках металлов начинают преобладать силы отталкивания. В результате микрокристаллы распадаются на нанокристаллы. Поэтому плавление металлов – процесс распада их микрокристаллов на нанокристаллы и атомы. Последние образуют разупорядоченную бесструктурную зону – атомный газ, который обеспечивает металлическому расплаву реологические свойства жидкости. Кроме того, свободные атомы ослабляют связь между нанокристаллами, снижают удельную межфазную поверхностную энергию между нанокристаллами и разупорядоченной зоной (атомным газом), что стабилизирует нанокристаллы и делает металлический расплав двухфазной системой. Одна фаза – нанокристаллы, другая – разупорядоченная зона, состоящая из атомного газа. С учетом лапласовского давления к металлическому расплаву применимо уравнение правила фаз:

$$P = C - F + 2, \tag{12}$$

где P – число фаз; C – количество компонентов; F – число степеней свободы. Для жидких металлов $F = 1$ и $C = 1$, поэтому $P = 2$.

Определим условие термодинамической устойчивости нанокристаллов в жидких металлах. Сферический нанокристалл радиусом r_n будет иметь термодинамическую стабильность, если изменение объемной энергии Гиббса dG_V будет превышать изменение межфазной поверхностной энергии $d\Pi$:

$$dG_V \geq d\Pi. \tag{13}$$

Величина G_V определяется объемом нанокристалла и значением удельной объемной энтальпии плавления, равной $H_{M\rho}/M$. Величина Π определяется площадью поверхности нанокристалла и значением удельной межфазной поверхностной энергии нанокристалла σ_n . Тогда неравенство (13), учитывая, что $\sigma_n = kr_n$, будет иметь вид:

$$d\left(\frac{4}{3}\pi r_n^3 \frac{H_{M\rho}}{M}\right) \geq d(4\pi r_n^3 k). \tag{14}$$

Решая неравенство (14) относительно k , и учитывая, что $r_n = \sigma_n/k$, получаем следующее условие термодинамической стабильности нанокристаллов в жидких металлах:

$$r_n \geq \frac{3\sigma_n M}{H_{M\rho}}. \tag{15}$$

Величина σ_n соответствует удельной поверхностной энергии металлического расплава σ_s , который состоит из нанокристаллов, окруженных атомным газом в поверхностном слое жидкого металла. Тогда из неравенства (15) следует, что минимальный радиус термодинамически устойчивого сферического нанокристалла r_{nm} будет определяться уравнением:

$$r_{nm} = \frac{3\sigma_s M}{H_{M\rho}}. \tag{16}$$

Значения r_{nm} для жидких металлов, рассчитанные по формуле (16), при температуре плавления T_0 приведены в таблице.

Свойства металлов [4]

Металл	$M \cdot 10^3$, кг	ρ , кг/м ³	H_m , Дж/моль	σ_s , Дж/моль	r_{nm} , нм
Алюминий	27,0	2700	10800	0,914	2,54
Медь	63,6	8920	13060	1,351	2,22
Цинк	65,4	7140	7240	0,810	3,07
Железо	55,9	7860	13775	1,780	2,76
Никель	58,7	8960	17500	1,700	1,92
Олово	118,7	5750	7200	0,554	4,77
Титан	47,9	4500	17170	1,390	2,59
Магний	24,3	1740	8960	0,569	2,65

С увеличением температуры жидкого металла значение σ_s уменьшается, что приводит к снижению r_{nm} до очень малых значений. Следовательно, в металлических расплавах термодинамически стабильно существуют нанокристаллы размером от единиц до сотен нанометров. Это подтверждается седиментационными и нейтрографическими (метод SANS) методами исследования металлических расплавов [5, 6].

Таким образом, термодинамическими основами плавления металлов являются следующие положения:

- плавление металлов – термодинамически равновесный процесс, происходящий при постоянной температуре;
- при плавлении удельная межфазная поверхностная энергия кристаллов (нанокристаллов) не является постоянной величиной, а пропорциональна их размерам (радиусам);
- при плавлении микрокристаллы в основном распадаются не на атомы, а на нанокристаллы;
- металлический расплав является двухфазной системой, в которой одна фаза – нанокристаллы, а другая – разупорядоченная зона, состоящая из атомного газа;
- в металлических расплавах термодинамически стабильно существуют нанокристаллы размером от единиц до сотен нанометров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Metallurgiya, 1968. 288 с.
2. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М.: Metallurgiya, 1968. 520 с.
3. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Модифицирование сплавов. Минск: Беларуская навука, 2009. 192 с.
4. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства: справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Metallurgiya, 1976. 600 с.
5. Никитин В. И., Никитин К. В. Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005. 476 с.
6. Dahlborg U., Besser M., Calvo-Dahlborg M. et al. Structure of molten Al-Si alloys // Journal of Non-Crystalline Solids. 2007, Vol. 353, pp. 3005–3010.

REFERENCES

1. Chalmers B. *Teoriya zatverdevaniya* [Theory of hardening]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1968. 288 p.
2. Zhuhovickij A. A., Shvarcman L. A. *Fizicheskaya himiya* [Physical chemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1968. 520 p.
3. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. *Modificirovanie splavov* [Modifying of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009. 192 p.
4. *Svoystva elementov. Fizicheskie svoystva: spravochnik* [Properties of elements. Physical properties: reference]. P. 1. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976. 600 p.
5. Nikitin V. I., Nikitin K. V. *Nasledstvennost' v lityh splavah* [Heredity in cast alloys]. Moscow, Mashinostroenie-1 Publ., 2005. 476 p.
6. Dahlborg U., Besser M., Calvo-Dahlborg M. et al. Structure of molten Al-Si alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, vol. 353, pp. 3005–3010.