



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-2-8-11>  
УДК 621.74: 669.714

Поступила 11.03.2020  
Received 11.03.2020

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь, ул. Бялыницкого-Бирули, 11. E-mail: [lms@itm.by](mailto:lms@itm.by)

На основании термодинамических расчетов показано, что кристаллизация металлов – термодинамический процесс, происходящий в основном при постоянной температуре. Исключение составляет кристаллизация при очень высоких скоростях охлаждения металлического расплава, когда выделяющейся теплоты затвердевания не хватает, чтобы стабилизировать температуру кристаллизации жидкого металла. При кристаллизации удельная межфазная поверхностная энергия кристаллов не является постоянной величиной, а пропорциональна их размерам (радиусам кривизны). В металлическом расплаве стабильно существуют нанокристаллы кристаллизующихся фаз. При кристаллизации металлов происходит агрегация нанокристаллов и свободных атомов металлического расплава в микрокристаллы. Предложен механизм дендритной кристаллизации металлов.

**Ключевые слова.** Кристаллизация металлов, нанокристаллы, микрокристаллы, дендрит, атомы, ионы, термодинамика.  
**Для цитирования.** Марукович, Е. И. Термодинамические основы кристаллизации металлов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Литье и металлургия. 2020. № 2. С. 8–11. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-2-8-11>.

## THERMODYNAMIC METAL CRYSTALLIZATION BASICS

E. I. MARUKOVICH, V. Yu. STETSENKO, Institute of Technology of Metals of National Academy of Sciences of Belarus, 11, Bialynitskogo-Biruli Str., Mogilev, Belarus. E-mail: [lms@itm.by](mailto:lms@itm.by)

On the basis of thermodynamic calculations it is shown that crystallization of metals is a thermodynamic process, which takes place mainly at constant temperature. The exception is crystallization at very high cooling rates of the metal melt when the released solidification heat is not enough to stabilize the crystallization temperature of the liquid metal. In crystallization, the specific interfacial surface energy of crystals is not a constant value, but is proportional to their dimensions (bend radius).

Nanocrystals of crystallizing phases exist in the metal melt steadily. Metal crystallization aggregates nanocrystals and free metal melt atoms into microcrystals. Mechanism of dendritic crystallization of metals is proposed.

**Keywords.** Metal crystallization, nanocrystals, microcrystals, dendrite, atoms, ions, thermodynamics.  
**For citation.** Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Thermodynamic metal crystallization basics. Foundry production and metallurgy, 2020, no. 1, pp. 8–11. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-2-8-11>.

Кристаллизация металлов – гетерогенный термодинамический процесс, происходящий в основном при постоянной температуре. Исключение составляет кристаллизация при очень высоких скоростях охлаждения металлического расплава, когда выделяющейся теплоты затвердевания не хватает, чтобы стабилизировать температуру кристаллизации жидкого металла.

Принято считать, что процесс затвердевания металлов, а значит и кристаллизация, не может происходить при термодинамически равновесной температуре [1]. Хотя это мнение термодинамически не обосновано, оно лежит в основе теории кристаллизации металлов и сплавов.

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

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

где  $H_c$  и  $H_s$  – молярные энергии энтальпии жидкой и твердой фаз;  $T_e$  – равновесная температура кристаллизации. Известно, что  $H_s - H_c$  – это молярная энтальпия кристаллизации  $H_0$ . Поэтому условие термодинамического равновесия (1) можно представить в виде:

$$H_0 = T_e (S_s - S_c). \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что выделяемая тепловая энергия в процессе кристаллизации металлов является результатом уменьшения энтропии системы, т.е. идет на создание микрокристаллической структуры. Причем этот энергетически оптимальный процесс происходит при постоянной температуре  $T_e$  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 следующим образом [2]:

$$\begin{aligned} dG_c &= V_c dP_c - S_c dT, \\ dG_s &= V_s dP_s - S_s dT, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $V_c$  и  $V_s$  – молярные объемы жидкой и твердой фаз;  $P_c$  и  $P_s$  – 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 уравнение, которое определяет равновесные условия кристаллизации металлов:

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

При постоянном значении удельной межфазной поверхностной энергии  $\sigma$  сферического кристалла радиуса  $r$  значения  $P_s$  и  $V_s$  имеют вид:

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

где  $M$  и  $\rho$  – молекулярный (атомный) вес и плотность кристалла металла.

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

$$\frac{H_o}{T_e} dT = \frac{2\sigma M}{\rho r^2} dr. \quad (6)$$

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

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

Поскольку  $H_o < 0$ ,  $r_s \gg r_c$ , то  $T_e \ll T_c$ . Но это противоречит экспериментальным температурным кривым процесса кристаллизации металлов. Они, как известно, затвердевают при постоянной температуре, т.е. должно выполняться условие  $T_c = T_e$ . Но оно не выполняется, поскольку принято считать, что  $\sigma = \text{const}$ . Следует полагать, что  $\sigma$  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 уравнению:

$$\frac{H_o}{T_e} dT = 0. \quad (9)$$

Это означает, что равновесная температура плавления металла – постоянная величина, что подтверждается экспериментально. Следовательно, кристаллизация металлов – равновесный термодинамический процесс, который осуществляется при  $T_e = \text{const}$ . Кроме того,  $\sigma = kr$ , что делает нанокристаллы стабильными в металлическом расплаве [3].

Пусть при кристаллизации металла его  $n$  сферических нанокристаллов радиуса  $r_1$  каждый, имеющие удельную межфазную поверхностную энергию  $\sigma_1$ , объединяются в микрокристалл радиусом  $r_2$  с удельной межфазной поверхностной энергией  $\sigma_2$ . Изменение энергии Гиббса этого процесса  $\Delta G_{12}$  будет определяться следующим уравнением:

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

Значения  $r_2$ ,  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  рассчитываются по уравнениям:

$$\begin{aligned} r_2 &= r_1 \sqrt[3]{n}, \\ \sigma_1 &= kr_1, \\ \sigma_2 &= kr_2. \end{aligned} \quad (11)$$

Подставляя эти значения в (10), получаем, что  $\Delta G_{12} = 0$ . Это означает, что процесс объединения нанокристаллов в микрокристаллы является равновесным и составляет суть механизма кристаллизации металлов.

Принято считать, что при кристаллизации металлов микрокристаллы в основном формируются из атомов [1]. Но в этом случае  $\sigma_1 = 0$  и  $\Delta G_{12} \neq 0$ , что соответствует неравновесному процессу, т.е. не относится к кристаллизации металлов. Кроме того, формирование микрокристаллов при кристаллизации только из атомов не возможно, поскольку удельная теплота плавления металлов в среднем составляет всего 4% от их удельной теплоты сублимации, которая равна удельной теплоте атомизации [4]. Это означает, что металлический расплав в среднем состоит на 96% из нанокристаллов и только на 4% – из свободных атомов, которые металлизуются при кристаллизации.

Механизм процесса кристаллизации металлов можно представить следующим образом. Примерно 4% свободных атомов, металлизуясь, увеличивают концентрацию коллективизированных электронов. При этом выделяется теплота кристаллизации. Свободные атомы ионизируются и присоединяются к нанокристаллам, усиливая связь между ними. Это способствует агрегации нанокристаллов. Сначала образуются центры кристаллизации (ЦК), а затем формируются микрокристаллы. Поэтому кристаллизация металлов – это процесс агрегации нанокристаллов и свободных атомов в микрокристаллы. Исходя из этого, можно предложить следующий механизм дендритной кристаллизации, который схематично представлен на рисунке.

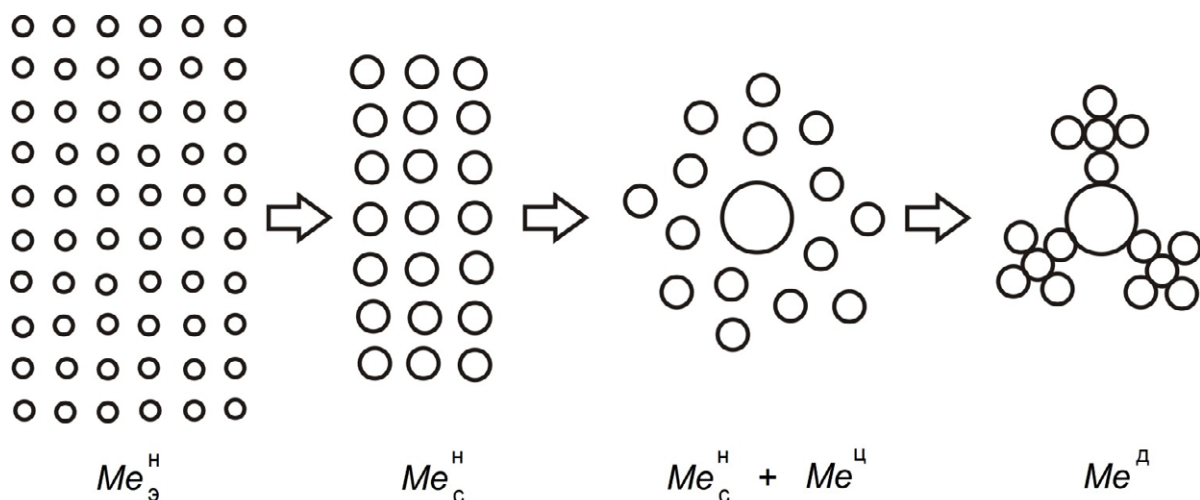


Схема дендритной кристаллизации

Вначале из элементарных нанокристаллов  $Me_3^H$  образуются строительные нанокристаллы  $Me_c^H$ . Затем из них формируется ЦК –  $Me^H$ . Далее из него и строительных нанокристаллов  $Me_c^H + Me^H$  образуется дендритный микрокристалл (дендрит)  $Me^D$ . Методом SANS (малоуглового рассеивания нейтронов) применительно к исследованию структуры расплавов алюминия и силуминов было установлено, что дисперсность элементарных нанокристаллов составляет несколько нанометров, а дисперсность строительных кристаллов – несколько десятков нанометров [5, 6].

Таким образом, термодинамическими основами кристаллизации металлов являются следующие основные положения:

- кристаллизация металлов – термодинамически равновесный процесс, происходящий при постоянной температуре;
- при кристаллизации удельная межфазная поверхностная энергия кристаллов (нанокристаллов) не является постоянной величиной, а пропорциональна их размерам (радиусам);
- кристаллизация металлов – это процесс агрегации нанокристаллов и свободных атомов металлического расплава в микрокристаллы.

## 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. Dahlborg U., Besser M., Calvo-Dahlborg M. et al. Structure of molten Al-Si alloys // Journal of Non-Crystalline Solids. 2007. Vol. 353. P. 3005-3010.
6. Dahlborg U., Kramer M.J., Besser M. et al. Structure of molten Al and eutectic Al-Si alloy studied by neutron diffraction. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2013. Vol. 361. P. 63-69.

## 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. 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.
6. Dahlborg U., Kramer M.J., Besser M. et al. Structure of molten Al and eutectic Al-Si alloy studied by neutron diffraction. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, vol. 361, pp. 63-69.