



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-2-12-16>
УДК 621.745.35

Поступила 20.03.2024
Received 20.03.2024

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ ТЕПЛОВЫХ ЛИТЕЙНЫХ ПРОЦЕССОВ

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Ассоциация литейщиков и металлургов Республики Беларусь, г. Минск, Беларусь, ул. Я. Коласа, 24. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

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

На основании термодинамических расчетов показано, что нагрев и охлаждение металлов и сплавов являются обратимыми, равновесными процессами. На основании термодинамических расчетов показано, что плавление и кристаллизация металлов и сплавов являются также обратимыми, равновесными процессами. С увеличением скорости охлаждения металла температура его равновесной кристаллизации снижается. При большой скорости охлаждения металла наблюдается кратковременный начальный процесс неравновесной кристаллизации, который быстро переходит в основную стадию равновесной кристаллизации.

Ключевые слова. Термодинамическое равновесие, металлы, сплавы, охлаждение, нагрев, плавление, кристаллизация, температура.

Для цитирования. Марукович, Е.И. О термодинамическом равновесии тепловых литейных процессов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. 2024. № 2. С. 12–16. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-2-12-16>.

ON THE THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM OF THERMAL CASTING PROCESSES

E. I. MARUKOVICH, V. Yu. STETSENKO, Association of Foundrymen and Metallurgists of Belarus, Minsk, Belarus, 24, Ya. Kolas 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 heating and cooling of metals and alloys are reversible, equilibrium processes. Based on thermodynamic calculations, it is shown that melting and crystallization of metals and alloys are also reversible, equilibrium processes. With an increase in the cooling rate of the metal, the temperature of its equilibrium crystallization decreases. At a high rate of metal cooling, a short-term initial process of nonequilibrium crystallization is observed, which quickly passes into the main stage of equilibrium crystallization.

Keywords. Thermodynamic equilibrium, metals, alloys, cooling, heating, melting, crystallization, temperature.

For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. On the thermodynamic equilibrium of thermal casting processes. Foundry production and metallurgy, 2024, no. 2, pp. 12–16. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-2-12-16>.

Критерием термодинамического равновесия тепловых литейных процессов является изменение энергии Гиббса (dG) этих процессов. При их равновесии $dG = 0$ [1]. Основными тепловыми литейными процессами являются нагрев, охлаждение, плавление, кристаллизация металлов и сплавов.

Энергия Гиббса металла или сплава (G) при температуре T определяется следующим уравнением [1]:

$$G = H - TS + \Pi, \quad (1)$$

где H , S , Π – соответственно энтальпия, энтропия и поверхностная энергия металла или сплава.

Энтропия металла или сплава определяется следующим уравнением [1]:

$$S = \frac{H}{T}. \quad (2)$$

Продифференцировав уравнение (2), получим значение величины dS :

$$dS = \frac{TdH - HdT}{T^2}. \quad (3)$$

С учетом уравнения (2) значение dS будет определяться уравнением:

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{SdT}{T} \quad (4)$$

При нагреве металла или сплава на величину dT значения dT, dH, dS будут больше нуля. Поэтому изменение энергии Гиббса нагрева металла или сплава (dG_1) будет определяться уравнением:

$$dG_1 = dH - TdS - SdT + d\Pi \quad (5)$$

При нагреве металла или сплава на величину dT их поверхностная энергия практически не изменится, поскольку удельная поверхностная энергия металла или сплава слабо зависит от температуры. Поэтому принимаем $d\Pi = 0$. Подставляя это значение и величину dS (уравнение (4)) в уравнение (5), получаем $dG_1 = 0$. Это означает, что нагрев металла или сплава является равновесным процессом.

При охлаждении металла или сплава на величину dT значения dT, dH, dS будут меньше нуля. Поэтому изменение энергии Гиббса охлаждения металла или сплава (dG_2) будет определяться уравнением:

$$dG_2 = -dH + TdS + SdT + d\Pi \quad (6)$$

При охлаждении металла или сплава на величину dT его поверхностная энергия также практически не изменится. Поэтому принимаем $d\Pi = 0$. Подставляя это значение и величину dS (уравнение (4)) в уравнение (6), получаем $dG_2 = 0$. Это означает, что охлаждение металла или сплава является равновесным процессом.

Нагрев и охлаждение металлов и сплавов являются обратимыми процессами:

$$\text{Нагрев} \rightleftharpoons \text{Охлаждение} \quad (7)$$

Уравнение (7) выражает условие термодинамического равновесия: если процессы обратимы, то они являются равновесными [1].

При плавлении металла или сплава энергия Гиббса этого процесса (G_3) выражается уравнением [1]:

$$G_3 = H_1 - T_1S_1 + \Pi_1 \quad (8)$$

где H_1, T_1, S_1, Π_1 – соответственно энтальпия, температура, энтропия и поверхностная энергия плавления металла или сплава.

В общем процесс плавления металла или сплава заключается в том, что их микрокристаллы распадаются на нанокристаллы [2, 3] (рис. 1).

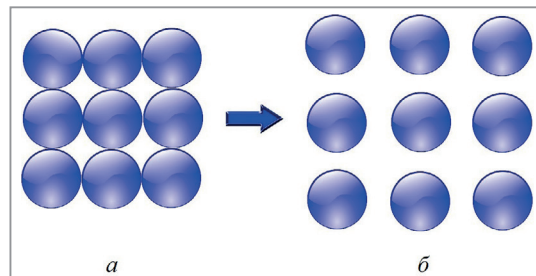


Рис. 1. Схема процесса плавления металла или сплава: а – микрокристалл; б – нанокристаллы

Пусть микрокристалл состоит из n нанокристаллов, каждый из которых имеет поверхностную энергию Π_n . Тогда из рисунка следует, что $\Pi_1 = 0$.

Дифференцируя уравнение (8), получаем, что изменение энергии Гиббса процесса плавления металла или сплава (dG_3) определяется следующим уравнением:

$$dG_3 = dH_1 - T_1dS_1 - S_1dT_1 + d\Pi_1 \quad (9)$$

При плавлении металла $H_1 = \text{const}$, $T_1 = \text{const}$, $S_1 = \text{const}$, $\Pi_1 = 0$. Тогда из уравнения (9) следует, что $dG_3 = 0$. Это означает, что плавление металлов является равновесным процессом.

Энтальпия, энтропия и температура плавления эвтектики сплава являются постоянными величинами. Поэтому по аналогии с плавлением металла следует считать, что плавление эвтектического сплава также является равновесным процессом, при котором $dG_3 = 0$.

Остальные сплавы плавятся при постоянной температуре, причем значения dH_1, dS_1, dT_1 больше нуля. Поэтому значение dG_3 этих сплавов будет определяться уравнением (9). Энтропия плавления таких сплавов определяется уравнением:

$$S_1 = \frac{H_1}{T_1} \quad (10)$$

Тогда значение dS_1 будет определяться уравнением:

$$dS_1 = \frac{dH_1}{T_1} - \frac{S_1 dT_1}{T_1}. \quad (11)$$

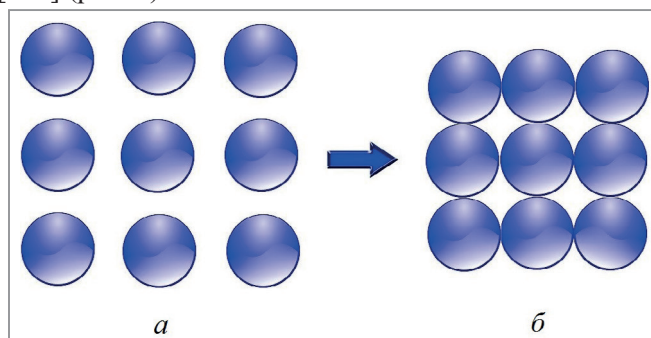
Подставляя dS_1 в уравнение (9) с учетом $d\Pi_1 = 0$, получаем $dG_3 = 0$. Это означает, что плавление сплавов является равновесным процессом.

При кристаллизации металла или сплава энергия Гиббса этого процесса (G_4) выражается уравнением [1]:

$$G_4 = H_2 - T_2 S_2 + \Pi_2, \quad (12)$$

где H_2 , T_2 , S_2 , Π_2 – соответственно энтальпия, температура, энтропия и поверхностная энергия при кристаллизации металла или сплава.

В общем процесс кристаллизации металла или сплава состоит в том, что из нанокристаллов формируются микрокристаллы [4–6] (рис. 2).



. Рис. 2. Схема процесса кристаллизации металла или сплава: *a* – нанокристаллы; *б* – микрокристалл

Пусть из n нанокристаллов с поверхностной энергией Π_n каждый формируется микрокристалл. Тогда из рисунка следует, что $\Pi_2 = 0$.

Дифференцируя уравнение (12), получаем, что изменение энергии Гиббса процесса кристаллизации металла или сплава (dG_4) определяется уравнением:

$$dG_4 = dH_2 - T_2 dS_2 - S_2 dT_2 + d\Pi_2. \quad (13)$$

При кристаллизации металла $H_2 = \text{const}$, $T_2 = \text{const}$, $S_2 = \text{const}$, $\Pi_2 = 0$. Поэтому из уравнения (13) следует, что $dG_4 = 0$. Это означает, что кристаллизация металлов является равновесным процессом.

Энтальпия, энтропия и температура кристаллизации эвтектики сплава являются постоянными величинами. Поэтому по аналогии с кристаллизацией металлов следует считать, что кристаллизация эвтектических сплавов также является равновесным процессом, при котором $dG_4 = 0$.

Остальные сплавы кристаллизуются не при постоянной температуре, причем значения dH_2 , dS_2 , dT_2 меньше нуля. Поэтому значение dG_4 этих сплавов будет определяться уравнением:

$$dG_4 = -dH_2 + T_2 dS_2 + S_2 dT_2 + d\Pi_2. \quad (14)$$

Энтропия кристаллизации таких сплавов определяется уравнением:

$$S_2 = \frac{H_2}{T_2}. \quad (15)$$

Тогда значение dS_2 будет определяться уравнением:

$$dS_2 = \frac{dH_2}{T_2} - \frac{S_2 dT_2}{T_2}. \quad (16)$$

Подставляя dS_2 в уравнение (14) с учетом $d\Pi_2 = 0$, получаем $dG_4 = 0$. Это означает, что кристаллизация сплавов является равновесным процессом.

Плавление и кристаллизация металлов и сплавов являются обратимыми процессами:

$$\text{Плавление} \rightleftharpoons \text{Кристаллизация}. \quad (17)$$

Уравнение (17) выражает условие термодинамического равновесия: если процессы обратимы, то они являются равновесными [1].

Известно, что кристаллизация металла зависит от скорости его охлаждения [7–10] (рис. 3).

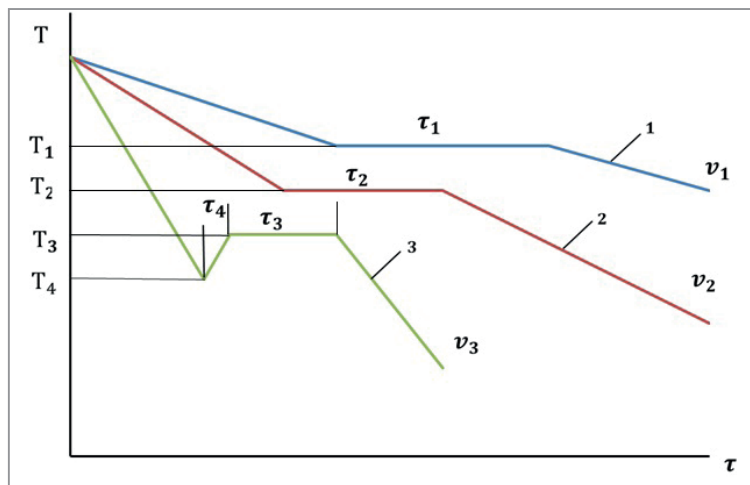


Рис. 3. Температурно-временные зависимости охлаждения металла от скоростей его охлаждения: $v_1 < v_2 < v_3$

Из рисунка следует, что равновесная температура кристаллизации металла снижается при увеличении скорости его охлаждения: $T_1 < T_2 < T_3$. При этом уменьшается продолжительность равновесной кристаллизации: $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$. На кривой 3 τ_4 – продолжительность неравновесной кристаллизации, причем $\tau_4 < \tau_3$. Температурный интервал $T_n = T_3 - T_4$ является интервалом неравновесной кристаллизации или переохлаждения при кристаллизации металла. Кристаллизация металла является равновесным процессом, который быстро восстанавливается, устраняя неравновесную кристаллизацию.

Объяснить процесс снижения равновесной температуры кристаллизации металла при увеличении скорости его охлаждения можно, используя формулу Томсона [11]:

$$\Delta T = \frac{2\sigma M T_0}{r L \rho}, \quad (18)$$

где T_0 – температура плавления металла; $\Delta T = T_0 - T$ – снижение равновесной температуры кристаллизации при уменьшении радиуса кристалла от конечного (микрорасплава) r_k до исходного (центр кристаллизации микрорасплава) r , где $r \ll r_k$; M и ρ – молекулярный (атомный) вес и плотность металла; σ – средняя удельная межфазная поверхностная энергия кристалла, равная половине удельной межфазной поверхностной энергии микрорасплава; L – молярная теплота плавления металла.

Формула Томсона выводится из условия равенства изменений энергий Гиббса твердой фазы (dG_T) и жидкой фазы ($dG_{ж}$) [12]. Из этой формулы следует, что с увеличением скорости охлаждения металла величина r уменьшается, поэтому ΔT увеличивается, а температура равновесной кристаллизации снижается.

Принято считать, что процесс кристаллизации металлических расплавов не может происходить при равновесной температуре кристаллизации [7–10]. Но термодинамика разрешает равновесный процесс кристаллизации металлов и сплавов, поскольку этот процесс соответствует второму закону термодинамики: процесс термодинамически возможен и происходит, если изменение энергии Гиббса (dG) меньше или равно нулю [1]. Если $dG < 0$, то процесс является неравновесным. Проведенные термодинамические расчеты показывают, что кристаллизация металлов и сплавов является равновесным процессом. Это подтверждают температурно-временные кривые охлаждения металла, которые показывают, что процесс кристаллизации происходит при постоянной температуре. Аналогичные результаты получаются при кристаллизации эвтектических сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуховицкий, А. А. Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – М.: Металлургия, 2001. – 688 с.
2. Марукович Е. И. Термодинамические основы плавления металлов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2020. – № 1. – С. 14–17.
3. Марукович, Е. И. Наноструктурная теория металлических расплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2020. – № 3. – С. 7–9.
4. Марукович, Е. И. Термодинамические основы кристаллизации металлов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Литье и металлургия. 2020. – № 2. – С. 8–11.
5. Марукович, Е. И. Наноструктурная кристаллизация металлов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2021. – № 2. – С. 23–26.

6. **Марукович, Е.И.** Наноструктурная кристаллизация литейных сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // *Литье и металлургия*. – 2022. – № 3. – С. 13–19.
7. **Гуляев, А.П.** Металловедение: учеб. для вузов / А.П. Гуляев. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
8. **Лившиц, Б.Г.** Металлография: учеб. для вузов / Б.Г. Лившиц. – М.: Металлургия, 1990. – 236 с.
9. **Лахтин, Ю.М.** Материаловедение: учеб. для вузов / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.
10. **Новиков, И.И.** Металловедение: учеб. Т. 1 / И.И. Новиков, В.С. Золоторевский, В.К. Портной. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. – 496 с.
11. **Русанов, А.И.** Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
12. **Марукович, Е.И.** Модифицирование сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко. – Минск: Беларус. навука, 2009. – 192 с.

REFERENCES

1. **Zhuhovickij A.A., Shvarcman L.A.** *Fizicheskaya himiya* [Physical chemistry]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 688 p.
2. **Marukovich E.I., Stetsenko V.Yu.** Termodinamicheskie osnovy plavlenniya metallov [Thermodynamic bases of metals melting]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 1, pp. 14–17.
3. **Marukovich E.I., Stetsenko V.Yu.** Nanostrukturnaya teoriya metallicheskih rasplavov [Nanostructural theory of metallic melts]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 3, pp. 7–9.
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., Stetsenko A.V.** Nanostrukturnaya kristallizaciya metallov [Nanostructured crystallization of metals]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 2, pp. 23–26.
6. **Marukovich E.I., Stetsenko V.Yu., Stetsenko A.V.** Nanostrukturnaya kristallizaciya litejnyh splavov [Nanostructural crystallization of foundry alloys]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2022, no. 3, pp. 13–19.
7. **Gulyaev A.P.** *Metallovedenie* [Metallurgy]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 544 p.
8. **Livshic B.G.** *Metallografiya* [Metallography]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990, 236 p.
9. **Lahtin Yu. M., Leont'eva V.P.** *Materialovedenie* [Materials Science]. Moscow, Mashinostroenie Publ, 1990, 528 p.
10. **Novikov I.I., Zolotarevskij V.S., Portnoj V.K.** *Metallovedenie* [Metallurgy]. Moscow, Izd. Dom. MISiS Publ., 2009, vol. 1, 496 p.
11. **Rusanov A.I.** *Fazovye ravnovesiya i poverhnostnye yavleniya* [Phase equilibria and surface phenomena]. Leningrad, Himiya Publ., 1967, 388 p.
12. **Marukovich E.I., Stetsenko V.Yu.** *Modificirovanie splavov* [Modification of alloys]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2009, 192 p.