УДК 539.2+620.18+669+674

КИНЕТИКА ГОМОГЕННОГО ПЛАВЛЕНИЯ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

И. И. Суторьма

Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», Республика Беларусь

Методики расчета процессов плавления и кристаллизации, разработанные на основе положений термодинамической и флуктуационной теорий, позволяют найти скорость зарождения центров и линейную скорость роста этих центров, но не решают важные вопросы определения количества и размеров образующейся новой фазы. Давно замечено, что динамика процессов плавления и кристаллизации имеет аналогию с химической. В связи с этим предложены уравнения, описывающие температурную зависимость количества образующейся новой фазы в гомогенных процессах плавления чистых металлов, полученные с позиций обобщения положений теории химической кинетики.

Ключевые слова: плавление, жидкая фаза, металл, энергия активации, численный метод.

KINETICS OF HOMOGENEOUS MELTING OF PURE METALS

I. I. Sutarma

Sukhoi State Technical University of Gomel, the Republic of Belarus

Methods for calculating melting and crystallization processes, developed on the basis of the provisions of thermodynamic and fluctuation theories, allow us to find the rate of nucleation of centers and the linear rate of growth of these centers, but do not solve important issues of determining the amount and size of the new phase being formed. It has long been noted that the dynamics of melting and crystallization processes has an analogy with the chemical one. In this paper, equations are proposed that describe the temperature dependence of the amount of the new phase being formed in homogeneous melting processes of pure metals, obtained from the standpoint of generalizing the provisions of the theory of chemical kinetics.

Keywords: melting, liquid phase, metal, activation energy, numerical method.

Рассмотрим процесс гомогенного плавления чистого металла. Подвергнем нагреву некоторое его количество массой *M*, находящееся в твердой фазе при начальной температуре T_S. В процессе нагрева твердая фаза переходит в жидкое (твердожидкое) состояние, характеризующееся температурой T_{SL}, и далее доводится до конечной температуры T_G, соответствующей температуре перехода в газообразное состояние (температура испарения). В твердожидком состоянии массу твердой фазы (исходный компонент) обозначим M_S, а массу жидкой фазы (конечный продукт) – M_L. Связь между исходным компонентом и конечным продуктом имеет вид:

$$M = M_S + M_L. \tag{1}$$

Разделим обе части выражения на *M*. Получим:

$$\frac{M_S}{M} + \frac{M_L}{M} = 1. \tag{2}$$

Обозначим:

$$a = \frac{M_S}{M}, \quad b = \frac{M_L}{M}. \tag{3}$$

Тогда

$$a + b = 1, \tag{4}$$

где a – концентрация твердой фазы (количество, доля в общей массе), кг/кг; b – концентрация жидкой фазы (количество, доля в общей массе), кг/кг.

В процессе плавления a изменяется от 1 до 0, а b изменяется от 0 до 1.

Чтобы отметить, что это именно процесс плавления, введем индекс L. В работе получена зависимость концентрации жидкой фазы от температуры в процессе плавления:

$$b_L = \frac{1}{1 + e^{\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT_{SL}}}}. \tag{5}$$

В процессе плавления температура изменяется в пределах:

$$t_S \le t \le t_G \quad \text{или} \quad T_S \le T \le T_G, \tag{6}$$

где t, T – текущая температура металла соответственно в °С и К; t_G, T_G – температура испарения металла соответственно в °С и К; t_S, T_S – начальная температура металла в твердой фазе соответственно в °С и К (удобно взять $t_S = 0$ °С или $T_S = 273$ К).

Количество жидкой фазы будет изменяться в пределах:

$$0 \le b_L \le 1. \tag{7}$$

Зависимость количества жидкой фазы от температуры $b_L = f(T)$ в процессе плавления представлена на рис. 1.

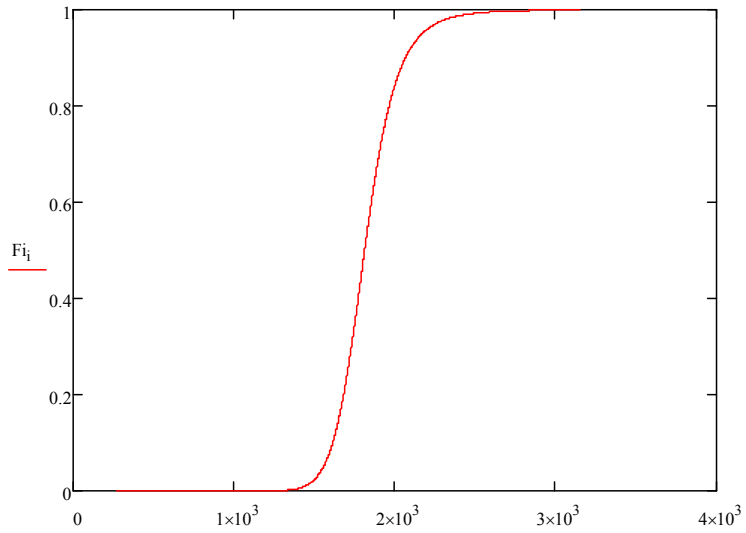

Рис. 1. Зависимость количества жидкой фазы b_L от температуры в процессе плавления чистого железа T, К

Задаваясь справочными значениями T_E, а также конечным значением $b_S = 0{,}999$ (погрешность – 0,1 %), найдем численно оптимальные значения энергии активации процесса плавления для некоторых чистых металлов, получивших широкое применение в металлургии. Результаты расчетов представлены в таблице.

Значение энергии активации *E* процессов плавления и кристаллизации некоторых чистых металлов

Металл	T_{SL}, **К**	T_G, **К**	**Энергия активации *E***	
			$\times 10^7$, Дж/моль $\times 10^{14}$, эрг/моль	**$\times 10^7$, кал/моль**
Al	933	2773	8,8808	2,1225
Cu	1356	2573	18,1347	4,3342
Fe	1812	3153	26,9192	6,4337
Ti	1933	3533	26,9573	6,4428

В отличие от квазигазового и квазикристаллического подходов при рассмотрении жидкого состояния в данной работе принят подход, при котором между твердым и газообразным существует твердожидкое состояние вещества, а жидкое состояние в чистом виде возможно только в точке начала перехода вещества в газообразное состояние (т. е. в точке, соответствующей температуре кипения или испарения). Данный механизм основан на принципе структурного дуализма в расплаве, соответствующем термодинамическому принципу двухфазности [5]. Вследствие этого он хорошо согласуется на микроуровне с кластерной моделью плавления и кристаллизации, например, в [3]. Следует особо отметить, что уравнения типа (5) в рамках рассмотрения процессов плавления и кристаллизации с позиций иных механизмов не дают адекватных результатов.

Численное решение уравнения (5) позволило получить приближенные теоретические значения энергий активации процессов гомогенного плавления некоторых чистых металлов, получивших широкое применение в технике.

В рамках предложенного подхода табличное значение энергии активации применимо как при взаимных переходах между твердым и твердожидким состояниями, так и между твердожидким и газообразным состояниями. Это обуславлено наличием особенности на кривой, представленной на рис. 1, при плавлении (процесс идет скачкообразно) и отсутствием такой особенности при испарении (непрерывный переход между твердожидким и газообразным состояниями), что также хорошо представлено в работах прошлых лет [1–5].

Литература

1. Акулов, Н. С. Основы химической динамики / Н. С. Акулов. – Москва : МГУ, 1940. – 95 с.
2. Колмогоров, А. Н. К статистической теории кристаллизации металлов / А. Н. Колмогоров // Известия АН СССР. Серия математическая. – 1937. – № 3. – С. 9.
3. Гаврилин, И. В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов / И. В. Гаврилин. – Владимир : Владим. гос. ун-т, 2000. – 196 с.
4. Эммануэль, М. Н. Курс химической кинетики / М. Н. Эммануэль, Д. Г. Кнорре. – Москва : Высш. шк., 1978. – 463 с.
5. Уббелоде, А. Р. Расплавленное состояние вещества / А. Р. Уббелоде. – Москва : Металлургия, 1982. – 467 с.