

М. Ю. БАЛЬШИН

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

(Представлено академиком А. А. Бочваром 8 IX 1969)

Такие термодинамические характеристики, как скрытые теплоты плавления $Q_{пл}$ и сублимации $Q_{сб}$ имеют непосредственное отношение к некоторым технологическим параметрам получения порошковых и литых металлов.

Плавление — затвердевание происходят без изменения температуры, при этом расстояние между атомами микрокристалликов твердого и жидкого вещества при температуре плавления не меняется. Это позволяет считать «нормальное» расширение — сжатие в точке плавления — кристаллизации металла. Расширение при плавлении происходит вследствие образования пустот с размером порядка расстояния между атомами. Безразлично, образуются ли пустоты типа вакансий в твердом теле или они обусловлены явлением, названным в работе ⁽¹⁾ нарушением парности связей между атомами. Можно выдвинуть гипотезу, что понижение плотности при плавлении эквивалентно сублимации атомов (молекул), занимавших объем образовавшихся при этом превращении пустот.

Поэтому энергия таких «испарившихся» атомов равна энергии сублимации (в точке плавления) количества атомов, покинувших эти пустоты. Одновременно она должна быть равна скрытой теплоте плавления всех атомов тела, т. е.

$$\begin{aligned} Q_{пл} &= Q_{сб} \Delta v / v_{ж}; & Q_{сб} &= Q_{пл} v_{ж} / \Delta v; & \Delta v / v_{ж} &= \\ &= (v_{ж} - v_{т}) / v_{ж} = Q_{ж} / Q_{сб}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $Q_{пл}$, $Q_{сб}$ — теплоты плавления и сублимации (в точке плавления); $v_{ж}$, $v_{т}$ — объемы жидкого и твердого металла при плавлении — кристаллизации; $\Delta v / v_{ж} = (v_{ж} - v_{т}) / v_{ж}$ — безразмерная объемная усадка при кристаллизации.

В табл. 1 сопоставлены для 17 металлов экспериментальные и расчетные величины $\Delta v / v_{ж}$, $Q_{сб}$, а также приведены экспериментальные величины $Q_{пл}$. Расчетные значения вычислялись по формуле (1) на основании экспериментальных значений $\Delta v / v_{ж}$, $Q_{пл}$, $Q_{сб}$, взятых из ⁽¹⁻¹³⁾. Если в первоисточниках были указаны данные по $\Delta v / v_{т}$, они соответственно пересчитывались на значения $\Delta v / v_{ж}$. Данные табл. 1 показывают очень хорошее совпадение между расчетными и экспериментальными значениями $\Delta v / v_{ж}$ и $Q_{сб}$ для всех приведенных в ней металлов, кроме железа и алюминия. Возможно, что отклонения величины $\Delta v / v_{ж}$ от расчетной для железа связаны с аллотропностью. Причины отклонения для алюминия в настоящее время недостаточно ясны.

Таким образом, как правило (с некоторыми исключениями), кристаллизационная усадка является физической константой материала в соответствии с формулой (1), а не только его технологическим параметром. Из данных табл. 1 следует также, что теплота плавления полностью расходуется на структурное нарушение парности связей между атомами. В работе ⁽⁴⁾ доказывается, что $Q_{пл}$ равна максимальной энергии дефектов (нарушения связей), которую можно получить механической деформацией чи-

стых металлов при 0° К. При пересчете энергии $Q_{пл}$ на $\text{кг} \cdot \text{мм} / \text{мм}^3 = \text{кг} / \text{мм}^2$, получаем

$$Q_{пл} \approx (H_V)_{\text{макс}} \approx (H_V)_{\text{макс}}; \quad (2)$$

где $(H_V)_{\text{макс}} \approx (H_V)_{\text{макс}}$ — твердость (по Бринелю и Викерсу) максимально наклепанного металла при 0° К.

В случае сохранения этой максимальной энергии дефектов при нагреве тело должно плавиться при значительно меньшей температуре без погло-

Таблица 1

Металл	100 $\Delta v/v_{ж}$, %		$Q_{сб}$, ккал/моль		$Q_{пл}$, ккал/моль
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	
Литий	1,63	1,82	38,3	42,9	0,70
Натрий	2,5	2,40	26,2	25,2	0,63
Калий	2,5	2,50	21,5	22,8	0,571
Рубидий	2,5	2,56	20,5	21,0	0,525
Цезий	2,6	2,66	18,8	19,2	0,50
Медь	4,2	3,92	79,1	73,8	3,1
Серебро	4,1	4,11	65	65,6	2,69
Магний	4,9	4,60	32,2	30,2	1,48
Цинк	6,1	5,67	30,7	28,5	1,74
Кадмий	4,74	4,60	32,2	31,2	1,48
Алюминий	6,1	3,32	75,3	41,0	2,5
Таллий	3,2	3,46	42,4	45,8	1,47
Олово	2,6	2,38	71,7	65,7	1,71
Свинец	2,7	2,63	46,4	45,2	1,22
Железо	2,73	4,10	88,7	133	3,64
Кобальт	3,4	3,81	98,4	110	3,75
Никель	4,3	4,28	98,5	93,5	4,22

щения скрытой теплоты плавления. Величина снижения температуры плавления $\Delta T_{\text{макс}}$ определится условием:

$$\Delta T_{\text{макс}} = Q_{пл} / c_p, \quad (3)$$

где c_p — теплоемкость жидкого тела около точки плавления (практически она не меняется в некотором температурном интервале).

Однако в обычных твердых телах эта энергия не сохраняется из-за заживления дефектов при нагреве. У изолированных частиц тонких порошков очень существенную часть дефектов составляют атомы их поверхности, поэтому понижение температуры плавления — кристаллизации по формуле (3) или же менее значительное может иметь для них место.

В табл. 2 сопоставлены для некоторых металлов значения $\Delta T_{\text{макс}}$, рассчитанные по формуле (3) по данным для c_p , $Q_{пл}$ (1-13), отношения $\Delta T_{\text{макс}} / T_{пл}$, экспериментальные данные по снижению температуры кристаллизации $\Delta T_{кр}$ мелких капелек металла (14, 15) и отношения $\Delta T_{кр} / T_{макс}$. Нетрудно показать, что отношение $\Delta T_{кр} / \Delta T_{макс} \leq 1$ и выражает также долю энергии дефектов зародышевых твердых микрокристалликов от ее максимально возможного значения $Q_{пл}$. Как видно, это отношение варьировало от 0,476 для свинца до 0,81 для железа. Нетрудно также доказать, что температура плавления поверхностных атомов равна $(1 - \Delta T_{макс} / T_{пл})$, т. е. для металлов табл. 2 от 0,695 до 0,798. Впервые эта температура была рассчитана на основе других принципов ((16), стр. 190) для кубических кристаллов. Она составляла 0,7 $T_{пл}$, т. е. была близка к более точным дифференцированным определениям по формуле [3].

В работе (17) показано, что наиболее низкие температуры плавления для ультратонких частиц серебра равнялись 893° К, меди 973° К. Следова-

тельно, для частиц серебра экспериментальное снижение температуры плавления $\Delta T_{\text{пл}} = 1234 - 893 = 347^\circ$ и для меди $\Delta T_{\text{пл}} = 383^\circ$. Соответствующие значения $\Delta T_{\text{макс}}$ (см. табл. 2) 368 и 413° , а отношений $\Delta T_{\text{пл}} / \Delta T_{\text{макс}}$ 0,94 и 0,93.

Еще в работе ⁽¹⁶⁾ стр. 253 было показано, что исчезновение контактных участков (границ) между порами приводит к резкому падению (на несколько порядков) скорости спекания. Это связано с более высокой подвижностью атомов на границах частиц. Особенно увеличивается подвижность

Таблица 2

Металл	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{K}$	$Q_{\text{пл}},$ кал/моль	$c_p,$ кал/ моль·град	$\Delta T_{\text{макс}} =$ $= Q_{\text{пл}}/c_p,$ $^\circ\text{K}$	$\frac{\Delta T_{\text{макс}}}{T_{\text{пл}}}$	$\Delta T_{\text{кр}},$ $^\circ\text{K}$	$\frac{\Delta T_{\text{кр}}}{\Delta T_{\text{макс}}}$
Свинец	600	1220	7,27	168	0,28	80	0,476
Серебро	1234	2690	7,30	368	0,298	227	0,617
Медь	1356	3100	7,50	413	0,305	236	0,571
Никель	1728	4220	9,20	459	0,266	319	0,695
Кобальт	1768	3750	8,30	452	0,256	330	0,730
Железо	1807	3640	10	364	0,202	295	0,81

при расплавлении атомов на границе между частицами. В этом случае избыточная энергия одного расплавленного слоя атомов должна распределяться между двумя соседними слоями (т. е. всего на три слоя). Поэтому избыточная энергия $Q_{\text{гр}}$ и соответствующее снижение температуры плавления $\Delta T_{\text{гр}}$ граничных слоев, по нашему мнению, равны:

$$Q_{\text{гр}} = \frac{Q_{\text{пл}}}{3} \approx (H_B)_{\text{мин}} \approx (H_V)_{\text{мин}}; \quad \frac{\Delta T_{\text{гр}}}{T_{\text{пл}}} = \frac{(\Delta T_{\text{макс}})/3}{T_{\text{пл}}}, \quad (4)$$

где $(H_B)_{\text{мин}} \approx (H_V)_{\text{мин}}$ — твердость ненаклепанного металла при 0°K (экстраполированное значение!), приблизительно равная $1/3$ твердости металла в состоянии максимального наклепа.

В соответствии с табл. 2 $\Delta T_{\text{гр}} / T_{\text{пл}} = 0,07 \div 0,1$. Поэтому температуры расплавления граничных атомов равны 90—93% от $T_{\text{пл}}$. Так как при таком плавлении границ частиц резко интенсифицируется спекание, то именно при этих температурах практикуется спекание металлов из грубых порошков и волокна.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 VI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Ю. Бальшин, Сборн. Тр. семинара по жаростойким материалам, Киев, 1959. ² А. А. Вертман, А. М. Самарин, Свойства железа, «Наука», 1969. ³ Ф. И. Шамрай, Литий и его сплавы, Изд. АН СССР, 1952. ⁴ А. М. Корольков, Литейные свойства металлов и сплавов, Изд. АН СССР, 1960. ⁵ Краткая химическая энциклопедия, т.т. 1—5, 1961—1967 гг. ⁶ Физический энциклопедический словарь, т.т. 1—5, 1960—1966 гг. ⁷ Справочник по машиностроительным материалам, 2, 1959. ⁸ А. П. Смирягин, Промышленные цветные металлы и сплавы, 1956. ⁹ O. Kubaschewski, E. Evans, Metallurgische Thermochemie, Berlin, 1959. ¹⁰ Liquid Metals Handb. U. S. Atomic Eng. Comiss., 1950. ¹¹ Справочник физических, химических и технологических величин, 2, 1929. ¹² Metal Handb., Am. Soc. for Metals, 1961. ¹³ В. С. Чиркин, Теплофизические свойства металлов, 1968. ¹⁴ D. Turnbull, R. E. Sech, J. Appl. Phys., 21, 804 (1950). ¹⁵ D. Turnbull, ibid., 21, 1022 (1950). ¹⁶ М. Ю. Бальшин, Порошковое металловедение, 1948. ¹⁷ N. T. Gladkich, R. Niedermayer, K. Spiegel, Phys. Status Solidi, 15, № 1 (1966).