

УДК 669.017:536.421

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-3-114-122

## НОВАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С ВНЕШНИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ НА ЗАТВЕРДЕВАЮЩИЙ МЕТАЛЛ (СООБЩЕНИЕ 3)

**Балакин Ю.А.<sup>1</sup>, Юнусов Х.Б.<sup>2</sup>, Хаулин А.Н.<sup>2</sup>, Захаров С.Л.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского*

*109004, г. Москва, ул. Земляной Вал, д.73, Российская Федерация*

<sup>2</sup> *Московский государственный областной университет*

*105005, г. Москва, ул. Радио, д.10А, Российская Федерация*

<sup>3</sup> *РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва)*

*125047, г. Москва А-47, Миусская пл., 9, Российская Федерация*

**Аннотация.** Рассмотрена термодинамика гомогенной и гетерогенной кристаллизации при внешнем модифицирующем воздействии на расплавы металлов как частного случая физико-химического воздействия на затвердевающий металл и получены термодинамические модели влияния модификатора на кристаллизацию расплавов. Получены оригинальные выражения параметров данного процесса. Сравнение этих параметров показало, что модификатор изменяет параметры состояния данного процесса кристаллизации, его ход и результат, т. е. структуру литого металла, которая становится более мелкозернистой, что повышает качество слитков и отливок.

**Ключевые слова:** кристаллизация, термодинамика, модификатор, структура металла.

## NEW PHYSICO-CHEMICAL MODEL OF CRYSTALLIZATION WITH EXTERNAL INFLUENCE ON THE SOLIDIFYING METAL (3 MESSAGE)

***Yu. Balakin<sup>1</sup>, Kh. Yunusov<sup>2</sup>, A. Khaulin<sup>2</sup>, S. Zaharov<sup>3</sup>***

<sup>1</sup> *K.G. Razumovskiy Moscow State University of Technologies and Management  
ul. Zemlyanoi Val 73, 109004 Moscow, Russia*

<sup>2</sup> *Moscow State Regional University  
ul. Radio 10A, 105005 Moscow, Russia*

<sup>3</sup> *Mendeleev University of Technology of Russia, Moscow  
Miuskaya pl. 9, 125047 Moscow, Russia*

**Abstract.** We consider the thermodynamics of homogeneous and heterogeneous crystallization under a modifying external effect on the molten metal, as a particular case of the physico-chem-

@ Балакин Ю.А., Юнусов Х.Б., Захаров С.Л., 2016.

ical action on the solidifying metal. A thermodynamic model of the influence of the modifier on the crystallization of melts is obtained. The original expressions for the parameters of the process are derived. A comparison of these parameters shows that the modifier changes the parameters of the state of the crystallization process as well as its run and result i.e. the structure of the cast metal becomes more fine-grained, which improves the quality of ingots and castings.

**Key words:** crystallization, thermodynamics, modification, external effect, the structure of the metal.

В данном сообщении продолжается рассмотрение новой физико-химической теории кристаллизации. В сообщениях 1 и 2 содержались аспекты, которые описывали процессы кристаллизации при импульсном, взрывном внешнем воздействии (далее – ВнВ) на расплав. Это технологии обработки ультразвуком, вибрацией, виброимпульсами, электрогидроимпульсами (ЭГИО) и др. [5]. При таком ВнВ внешняя энергия, вводимая в расплав в начале процесса кристаллизации, расходуется в основном на образование поверхности формирующихся в расплаве частиц, зародышей твердой фазы, повышая устойчивость начальной стадии нуклеации.

Анализ публикаций показал, что существует ряд технологий, например, модифицирование, введение в перегретый расплав микрохолодильников, дроби, порошков, листов и др. Все они сопровождаются на начальной стадии кристаллизации переохлаждением расплава, при этом, очевидно, внешняя энергия расходуется на увеличение объемной части свободной энергии Гиббса в ее балансе (см. сообщение 2, выражение 1) [1; 7; 9–11].

Моделирование этих технологий на единой основе метода термодинамики необратимых процессов весьма актуально, т.к. способствует совершенствованию приведенных выше и прогнозированию новых способов ВнВ на

затвердевающий металл [1; 6; 15]. Целью работы является разработка оригинального варианта новой физико-химической теории кристаллизации с учетом (ВнВ) на затвердевающий металл, учитывающей переохлаждение перегретого расплава в начале процесса его нуклеации.

Рассмотрим особенности образования зародышей в начале процесса гомогенной и гетерогенной кристаллизации при внешних физико-химических воздействиях различной природы, в частности модифицирования, на затвердевающий металл. В этом случае изменение любой аддитивной функции, характеризующей процессы в открытой системе [13], в том числе полное изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{зар}^e$  локального объема расплава (системы), в котором образуются зародыши сферической формы, с учетом (ВнВ) на кристаллизующийся металл, запишется в виде, аналогичном выражению (1) в первом сообщении:

$$\Delta G_{зар}^e = \Delta G_i + \Delta G_e, \quad (1)$$

где:  $\Delta G_i = \Delta G_{зар}$  – изменение энергии Гиббса процесса кристаллизации без ВнВ;  $\Delta G_e$  – изменение энергии Гиббса при ВнВ на систему.

Выражение изменения внешней энергии, в форме свободной энергии Гиббса, использовано из сообщения 1 (см. формулу 3), приведенную к виду:

$$\Delta G_e = (4\pi\sigma^2 T_o / (L\Delta T)) \cdot \Delta r. \quad (2)$$

Выражение энергии ВнВ (2) преобразовано авторами к виду, аналогичному уравнению Гиббса (1) указанной системы (см. сообщение 2), т. е. представлено как сумма двух слагаемых: первое – описывающее влияние этой части энергии на поверхностные явления в кристаллизующемся расплаве –  $G_{Se}$ ; второе процесс внутри объема затвердевающего металла –  $G_{Ve}$ :

$$G_e = G_{Se} + G_{Ve};$$

здесь

$$G_{Se} = 4\pi\sigma^2 T_o r_p / (L\Delta T);$$

$$G_{Ve} = -4\pi\sigma^2 T_o r_n / (L\Delta T).$$

Последние выражения преобразованы к виду известных формул поверхностного  $G_{Sr}$  и объемного  $G_{Vr}$  членов уравнения энергии Гиббса в системе [7; 9], кристаллизующейся без ВнВ, с учетом известной зависимости критического равновесного радиуса зарождения твердой фазы

$$r_p = 2\sigma^2 T_o / (L\Delta T).$$

В результате получили:

$$G_{Se} = 2\pi\sigma^2 r_p^2; \quad G_{Ve} = -\frac{L\Delta T}{T_o} \pi r_p^2 r_n. \quad (3)$$

После подстановки выражения (2) и (3) в равенство (1), предполагая, что при небольшом отклонении от равновесия  $r_p \approx r_n \approx r_*^e$  и дифференцирования (1) по  $r_*^e$  – критической величине радиуса зарождения при любом ВнВ, имеем выражение вида:

$$d(\Delta G_{зар}^e) / dr_*^e = -7\pi(r_*^e)^2(\rho\Delta TL) / (MT_o) + 12\pi r_*^e \sigma_{жк} \approx 0, \quad (4)$$

$$\text{отсюда } r_*^e \approx (12/7)(\sigma_{жк} MT_o) / L\rho\Delta T \approx (6/7)r_p.$$

Таким образом, при любом ВнВ на гомогенную кристаллизацию расплава с энергией, удовлетворяющей выражению (2), становятся устойчивыми к росту зародыши с критическими размерами меньшими, чем при обычной спонтанной кристаллизации металла (см. табл.1 и 2). Выделение из расплава при таком ВнВ большого числа частиц твердой фазы, устойчивых к дальнейшему росту приводит к измельчению структуры затвердевающего металла [7; 10-11].

Таблица 1

## Физико-химические свойства металлов

№ п/п	Символ металла	Свойства металлов					Литерат. источник
		Температура кристаллизации, $T_0$ , К	Удельная теплота кристаллизации, $L$ , кДж/моль	Молекулярная масса, $M$ , кг/моль	Плотность жидкого металла, $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Поверхностное натяжение, $\sigma_{ж-г}$ , Дж/м <sup>2</sup>	
1	Fe	1812	15,20	55,85	7.015	0,46	[14;16-17]
2	Ni	1728	17.71	58,71	7,9	0.45	Те же
3	Cu	1356	13,02	63,54	8,0	0,40	Те же
4	Al	933	10,47	26,98	2,385	0,25	Те же

При ВнВ на гетерогенную кристаллизацию металлов, как показали работы [2-3], выражение для поверхностной составляющей внешней энергии (3) бу-

дет зависеть от функции краевого угла смачивания расплавом частиц модификатора как подложек для образования и последующего роста на них зародышей.

Таблица 2

## Результаты оценочных расчетов критических радиусов зародышей при разных видах кристаллизации металлов

№ п/п	$\Delta T, K$	Химический элемент	Вид кристаллизации			
			Гомогенная		Гетерогенная, при ВнВ* модифицированием расплава	
			Обычная	С ВнВ	С глубоким $\Delta T$ практически не- смачиваемых под- ложек	При плохом смачивании подложек
1	0,1	Fe	8730**	7480	–	–
2		Ni	6530	5600	–	–
3		Cu	6620	5670	–	–
4		Al	5300	4540	–	–
5	1,0	Fe	873	748	499	349
6		Ni	653	560	373	261
7		Cu	662	567	378	265
8		Al	530	454	303	212
9	10	Fe	87,3	74,8	49,9	34,9
10		Ni	65,3	56,0	37,3	26,1
11		Cu	66,2	56,7	37,8	26,5
12		Al	53,0	45,4	30,3	21,2
13	100	Fe	8,73	7,48	4,99	3,49
14		Ni	6,53	5,60	3,73	2,61
15		Cu	6,62	5,67	3,78	2,65
16		Al	5,30	4,54	3,03	2,12

Примечания: \*ВнВ – внешнее воздействие на расплав; \*\* величина радиуса в мкм.

При хорошем смачивании частиц модификатора расплавом этот угол изменяется от нуля до  $90^\circ$ , а функция этого угла изменяется от 0 до 1, значит, расход внешней энергии на гетерогенную кристаллизацию будет снижаться. В расплаве при модифицировании такими частицами появится значительно больше, чем при гомогенной кристаллизации, устойчивых к росту зародышей, а структура модифицированного литого металла еще более измельчится. Если частицы модификатора, в частности, получившие широкое распространение ультрадисперсные порошки карбидов (УДПК) [4; 12], плохо смачиваются расплавом, то возможен другой вариант их воздействия на процесс модифицирования кристаллизующегося металла, описанный ниже.

При модифицирующем ВнВ или введении в перегретый расплав микрохолодильников будет происходить его глубокое переохлаждение. В этом случае выражение внешней энергии определяется на основе решения дифференциального уравнения, полученного авторами в работе [8], взаимосвязи изменения внешней энергии, воздействующей на локальный объем кристаллизующегося расплава как систему, и физико-химических свойств этой системы:

$$d(\Delta G_e^n) = -4\pi\sigma_{\text{жк}}^2 T_o / (L\Delta T) dr_*^n, \quad (5)$$

интегрируя которое при начальных условиях: при глубоком переохлаждении размер устойчивого к росту зародыша  $r_*^n \rightarrow 0$  и  $\Delta G_e^n \rightarrow 0$ , получили постоянную интегрирования  $C = 0$  и общее решение уравнения (5) вида:

$$\Delta G_e^n = -4\pi\sigma_{\text{жк}}^2 T_o / (L\Delta T) r_*^n. \quad (6)$$

Данное выражение изменения внешней энергии соответствует рассматриваемому случаю, т. к. имеет знак минус, являясь целиком объемной энергией, вводимой в расплав и способствующей его глубокому переохлаждению.

Проведено решение уравнения (1) с подстановкой в него выражения (3) и (6). Далее, выражение (1), с аналогичными указанными выше допущениями, продифференцировано по  $r_*^n$ , и получен общий вид производной  $d(\Delta G_{\text{зар}}^n) / dr_*^n$ , отличный от (4):

$$d(\Delta G_{\text{зар}}^n) / dr_*^n = -7\pi(r_*^n)^2 (\rho\Delta TL) / (MT_o) + 8\pi r_*^n \sigma_{\text{жк}} \approx 0,$$

$$\text{отсюда } r_*^n \approx (8/7)(\sigma_{\text{жк}} MT_o) / L\rho\Delta T \approx (4/7)r_p. \quad (7)$$

Рассмотренный случай относится к ВнВ на расплав практически не смачиваемых жидким металлом частиц вводимого модификатора. Значит, глубокое переохлаждение расплава (для чистых металлов принимали  $1^\circ\text{K}$  и более, согласно рекомендациям [7; 9; 11]) приводит к более значительному снижению размера критического радиуса зародыша, чем при воздействии на гомогенную кристаллизацию металла (см. табл. 2).

При наличии плохого смачивания расплавом частиц модификатора (с краевым углом равным и большим  $90^\circ$ ) в расчете критического размера радиуса зародыша при такой гетерогенной кристаллизации модифицированного расплава выражение для  $G_{se}$  в (3) может изменить знак с плюса на минус, т. к. функция краевого угла смачивания становится отрицательной. Таким образом, вся энергия ВнВ будет фактически способствовать переохлаждению расплава. Для этого случая воздействия модификатора на гетерогенную кристаллизацию металла, выражение (7) критического размера зародыша, как показали проведенные авторами преобразования, имеет вид:

$$r_*^n \approx (8/10)(\sigma_{жк} MT_o) / L\rho\Delta T \approx (4/10)r_p.$$

Следовательно, при модифицировании металлов вообще и УДПК в частности, характер кристаллизации гетерогенный, т. е. зарождение твердой фазы происходит на вводимых в расплав поверхностях частиц модификатора, как на подложках. Это приводит к снижению внешней энергии, расходуемой на образование поверхности, устойчиво растущей в расплаве, частицы твердой фазы значительно меньших размеров (см. табл. 2), в частности, до 50% от ее затрат для зародыша сферической формы при гомогенной кристаллизации [2-3].

Экспериментально установлено, что для никелевых сплавов типа ЖС6 наиболее рационально использовать модификатор, содержащий 0,025% УДПК частиц порошка карбонитрида титана (TiCN) и 0,2% порошка титана из расчета на массу обрабатываемого расплава. ВнВ модифицированием позволяет эффективно влиять на увеличение тем-

па кристаллизации сплава на первом этапе кристаллизации, т. е. зарождении частиц твердой фазы в расплаве [4; 12].

ВнВ модифицированием расплава с увеличением количества инокуляторов от 0,001% до 0,5% приводило также к уменьшению размеров глобулярных карбидов от 10-30 до 4-12 мкм, а размеров макрозерна от 2-15 до 0,4-1,7 мм в сравнении с немодифицированным сплавом. Таким образом, при воздействии модификатора на кристаллизацию металла изменяются параметры состояния данного процесса, значит его ход и результат, т. е. структура литого металла, которая становится более мелкозернистой, что повышает качество заготовок деталей машин [6].

В заключение следует отметить, что применение теории внешних воздействий для рассмотрения влияния модифицирования УДПК на параметры процесса кристаллизации расплава, как частного случая физико-химического воздействия на затвердевающий металл, и в результате анализа изменения характеристических функций открытой системы получены термодинамические модели влияния модификатора на кристаллизацию расплавов.

Проведен поиск экстремумов характеристических функций, входящих в термодинамические модели разных вариантов влияния модификатора на кристаллизацию расплавов и получены оригинальные выражения параметров данного процесса. Сравнение этих параметров показало, что модификатор, вводимый в расплав металла, изменяет параметры состояния данного процесса, значит, его ход и результат, т. е. структуру литого металла, которая становится более мелкозернистой, что повышает качество слитков и отливок.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Балакин Ю.А. К возможности исследования внешнего воздействия на процесс кристаллизации металла информационно-энтропийным методом // Международный академический вестник. 2015. № 4. С. 80–81.
2. Балакин Ю.А., Гладков М.И. Влияние направления вибрации на межфазные процессы при кристаллизации металлов // Электromеталлургия стали. 2004. № 11. С. 17–23.
3. Балакин Ю.А., Гладков М.И. Термодинамика внешнего воздействия на процессы гомогенной и гетерогенной кристаллизации металлов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2001. № 3. С. 57–60.
4. Балакин Ю.А., Жеребцов С.Н., Гладков М.И. Термодинамика начала процессов гомогенной и гетерогенной кристаллизации при внешнем модифицирующем воздействии на расплавы металлов // Электromеталлургия. 2015. № 2. С. 15–20.
5. Балакин Ю.А., Юнусов Х.Б., Захаров С.Л. Новая физико-химическая модель кристаллизации с внешним воздействием на затвердевающий металл (часть 1) // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 1. С. 50–56.
6. Балакин Ю.А., Юнусов Х.Б., Захаров С.Л. Разработка новой теории внешних воздействий на процессы в конденсированных средах // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физико-математические науки. 2014. № 4. С. 119–123.
7. Баландин Г.Ф. Формирование кристаллического строения отливок. М.: Машиностроение, 1973. 228 с.
8. Гладков М.И., Балакин Ю.А., Гончаревич И.Ф. Термодинамический анализ условий зарождения и роста кристаллов при виброобработке металлов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 1989. № 9. С. 27–29.
9. Гуляев Б.Б. Теория литейных процессов. Л.: Машиностроение, 1976. 216 с.
10. Ефимов В.А. Разливка и кристаллизация стали. М.: Металлургия, 1976. 552 с.
11. Ефимов В.А., Эльдарханов А.С. Современные технологии разливки и кристаллизации сплавов. М.: Машиностроение, 1998. 360 с.
12. Модифицирование структуры сплава ЖС6-У инокулятором на основе карбонитрида титана / С.Н. Жеребцов и др. // Технология металлов. 2011. № 3. С. 21–24.
13. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Мир, 1960. 352 с.
14. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1968. 288 с.
15. Balakin Yu.A., Gladkov M.I. Nucleation Kinetics of a Solidifying Metal under an External Action // Russian metallurgy (Metally). Vol. 2015. № 6. P. 433–437.

## REFERENCES

1. Balakin Ya.A. K vozmozhnosti issledovaniya vneshnego vozdeistviya na protsess kristallizatsii metalla informatsionno-entropiinyim metodom [The possibility of the study of external influence on the process of metal crystallization and informational-entropy method] // Mezhdunarodnyi akademicheskii vestnik. 2015. no. 4. Pp. 80–81.
2. Balakin Yu.A., Gladkov M.I. Vliyanie napravleniya vibratsii na mezhfaznye protsessy pri kristallizatsii metallov [Effect of direction of vibration on the interfacial process during solidification of metals] // Elektrometallurgiya stali. 2004. no. 11. Pp. 17–23.
3. Balakin Yu.A., Gladkov M.I. Termodinamika vneshnego vozdeistviya na protsessy gомогенной i гетерогенной kristallizatsii metallov [Thermodynamics of external influence on processes of homogeneous and heterogeneous solidification of metals] // Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Chernaya metall. 2001. no. 3. Pp. 57–60.

4. Balakin Yu.A., Zherebtsov S.N., Gladkov M.I. Termodinamika nachala protsessov gomogennoi i geterogennoi kristallizatsii pri vneshnem modifitsiruyushchem vozdeistvii na rasplavy metallov [Thermodynamics of the beginning of the processes of homogeneous and heterogeneous crystallization in the modifying external effects on the metal melts] // Elektrometallurgiya. 2015. no. 2. Pp. 15–20.
5. Balakin Yu.A., Yunusov Kh.B., Zakharov S.L. Novaya fiziko-khimicheskaya model' kristallizatsii s vneshnim vozdeistviem na zatverdevayushchii metall (chast' 1) [New physico-chemical model of crystallization with the external influence on the solidifying metal (part 1)] // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya: Estestvennyye nauki. 2016. no. 1. Pp. 50–56.
6. Balakin Yu.A., Yunusov KH.B., Zakharov S.L. Razrabotka novoi teorii vneshnikh vozdeistvii na protsessy v kondensirovannykh sredakh [The development of a new theory of external influences on processes in condensed matter] // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya: Fiziko-matematicheskie nauki. 2014. no. 4. Pp. 119–123.
7. Balandin G.F. Formirovanie kristallicheskogo stroeniya otlivok [The formation of crystalline structure of castings]. M.: Mashinostroenie, 1973. 228 p.
8. Gladkov M.I., Balakin YU.A., Goncharevich I.F. Termodinamicheskii analiz uslovii zarozhdeniya i rosta kristallov pri vibroobrabotke metallov [Thermodynamic analysis of nucleation and crystal growth when the vibrating processing of metals] // Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Chernaya metall. 1989. no. 9. Pp. 27–29.
9. Gulyaev B.B. Teoriya liteinykh protsessov [The theory of foundry processes]. L.: Mashinostroenie, 1976. 216 p.
10. Efimov V.A. Razlivka i kristallizatsiya stali [Casting and crystallization of steel]. M.: Metallurgiya, 1976. 552 p.
11. Efimov V.A., El'darkhanov A.S. Sovremennyye tekhnologii razlivki i kristallizatsii splavov [Modern technologies of casting and crystallization of alloys]. M.: Mashinostroenie, 1998. 360 p.
12. Modifitsirovanie struktury splava ZhS6-U inokulyatorom na osnove karbonitrida titana [The modification of the ZhS6-U alloy structure by the inoculant based on titanium carbonytride] // Tekhnologiya metallov. 2011. no. 3. Pp. 21–24.
13. Prigozhin I. Vvedenie v termodinamiku neobratimyykh protsessov [Introduction to thermodynamics of irreversible processes]. M.: Mir, 1960. 352 p.
14. Chalmers B. Principles of solidification. New York: Wiley, 1964.
15. Balakin Yu.A., Gladkov M.I. Nucleation Kinetics of a Solidifying Metal under an External Action // Russian metallurgy (Metally). Vol. 2015. № 6. P. 433–437.

---

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Балакин Юрий Александрович* – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры электротехники, проектирования машин и автоматов Московского государственного университета технологий и управления им. К.Г. Разумовского;  
e-mail: ur.balakin@mail.ru

*Юнусов Худайназар Бекназарович* – кандидат химических наук, доцент, декан биолого-химического факультета Московского государственного областного университета;  
e-mail: hb.yunusov@mgou.ru

*Хаулин Алексей Николаевич* – кандидат педагогических наук, декан факультета технологии и предпринимательства Московского государственного областного университета;  
e-mail: an.haylin@mgou.ru

*Захаров Станислав Леонидович* – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры стандартизации и инженерно-компьютерной графики Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева;  
e-mail: staszaharov@yandex.ru

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*Balakin Yuri. A.* – candidate of technical sciences, associate professor, assistant professor of the Department of Electrical Engineering and Machine Design at the K.G. Razumovskiy Moscow State University of Technologies and Management;  
e-mail: ur.balakin@mail.ru

*Yunusov Khudainazar B.* – candidate of chemical sciences, associate professor, dean of the Department of Biology and Chemistry at the Moscow State Regional University;  
e-mail: hb.yunusov@mgou.ru

*Khaulin Alexei N.* – candidate of pedagogical sciences, dean of the Department of Technology and Business at the Moscow State Regional University;  
e-mail: an.haylin@mgou.ru

*Zakharov Stanilav L.* – doctor of technical sciences, associate professor, professor of the Chair of Standardization and Engineering Computer Graphics at the D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia;  
e-mail: staszaharov@yandex.ru

---

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

*Балакин Ю.А., Юнусов Х.Б., Хаулин А.Н., Захаров С.Л.* Новая физико-химическая модель кристаллизации с внешним воздействием на затвердевающий металл (Сообщение 3) // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 3. С. 114–122.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-3-114-122

#### BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

*Yu. Balakin, Kh. Yunusov, A. Khaulin, S. Zakharov.* New physico-chemical model of crystallization with external influence on the solidifying metal (3 message) // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 3. Pp. 114–122.  
DOI: 10.18384/2310-7189-2016-3-114-122