

УДК 669.017:536.421

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-87-95

НОВАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С ВНЕШНИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ НА ЗАТВЕРДЕВАЮЩИЙ МЕТАЛЛ (СООБЩЕНИЕ 2)

Балакин Ю.А.¹, Юнусов Х.Б.², Хаулин А.Н.², Захаров С.Л.³

¹Московский государственный университет технологий и управления (МГУТУ) им. К.Г.Разумовского

²Московский государственный областной университет

³РХТУ им. Д.И.Менделеева (г. Москва)

Аннотация. Исследованы термодинамические функции процесса кристаллизации металлов с внешним воздействием. Предложен механизм влияния внешней энергии на кристаллизацию металлов. Расчеты по модели удовлетворительно сходятся с экспериментом. Классическая модель следует из новой концепции – частным случаем. Приведено оригинальное выражение внешней энергии к аналогу канонического вида свободной энергии Гиббса в классической теории кристаллизации, которая позволяет объяснить феноменологию механизма влияния внешнего воздействия на стадии процесса неравновесной кристаллизации металлов.

Ключевые слова: термодинамическая функция; физико-химическая модель; кристаллизация; затвердевание металла.¹

NEW PHYSICO-CHEMICAL MODEL OF CRYSTALLIZATION WITH EXTERNAL INFLUENCE ON THE SOLIDIFYING METAL (PART 2)

Yu. Balakin¹, Kh. Yunusov², A. Khaulin², S. Zaharov³

¹K.G. Razumovskiy Moscow State University of Technologies and Management
ul. Zemlyanoi Val 73, 109004 Moscow, Russia;

²Moscow State Regional University
ul. Radio 10A, 105005 Moscow, Russia;

³D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
Miuskaya pl. 9, 125047 Moscow, Russia

Abstract. We have investigated thermodynamic functions of externally induced crystallization of metals. The mechanism of influence of external energy on crystallization of metals is proposed. The model calculations agree satisfactorily with the experiment. The classical model is represented as a particular case of the new concept. The original expression of the external energy is reduced to the analogue of the canonical form of the Gibbs free energy in the classical theory of crystallization, which allows one to explain the phenomenology of the mechanism of the effect of external influences on the stages of the process of nonequilibrium crystallization of metals.

Key words: thermodynamic function, physic-chemical model, crystallization, metal solidification.

В данном сообщении будут рассмотрены важные вопросы, конкретизирующие и дополняющие содержание новой физико-химической модели кристаллизации с учетом внешнего воздействия (ВнВ) на затвердевающий металл. Целями данной работы являлись во-первых, анализ графиков изменения свободной энергии Гиббса для классической и предлагаемой моделей кристаллизации; во-вторых, сравнение новой теории с известными опытными данными; в-третьих, такая дискуссионная проблема, как механизм ВнВ на затвердевающий металл.

Нами рассмотрены иллюстрации изменения термодинамических функций свободной энергии Гиббса по классической и новой моделям $\Delta G = f(r_n/r_p)$, что показало их существенное различие с точки зрения монотонности. Кривая изменения равновесной термодинамической функции ΔG_p классической модели процесса кристаллизации (рис. 1, кривая 1), сначала возрастает до $r = r_p$ и лишь затем убывает. Термодинамическая функция неравновесной кристаллизации ΔG_n , изменяющаяся по кривой 3 с учетом ВнВ на затвердевающий металл, построена сложением ординат графиков 1 и 2, является монотонно убывающей во всей области значений размера зародыша. В результате анализа монотонности установлено, что основное различие хода кривых 1 и 3 приходится на значение радиуса зарождения до критического равновесного, т.е. начало процесса кристаллизации.

Формальный анализ графиков тер-

модинамических функций дополнен их содержательным рассмотрением. Для этого было проведено сравнение, как хода кривых, так и отраженного в нем изменения устойчивости процесса кристаллизации, по классической и новой моделям. Во-первых, рассмотрим изменения областей устойчивости процесса кристаллизации по энергетическим кривым моделей кристаллизации.

Область устойчивости ($\Delta G_p < 0$) существует на кривой 1 и при равновесной кристаллизации, когда радиус зародыша твердой фазы преодолет энергетический барьер при величине большей критического равновесия. ВнВ смещает границу потенциального барьера и начало реальной неравновесной кристаллизации (см. кривую 3) в сторону меньших «критических» значений ($r_n \geq r_p/2$) и даже появляется новая область значений неравновесного радиуса зародышей ($0 < r_n < r_p/2$) существенно меньших критического равновесного радиуса, где ($\Delta G_n < 0$), и возможно получение литого металла с мелкозернистой структурой.

В результате анализа опытных данных выявлен любопытный факт, что при равенстве r_n половине критического равновесного зерно литого металла после ВнВ измельчается максимально в несколько (8...10) раз. Этот факт был констатирован при виброобработке как предел возможностей по диспергированию структуры металла в работе [6] без объяснений причин этого явления.

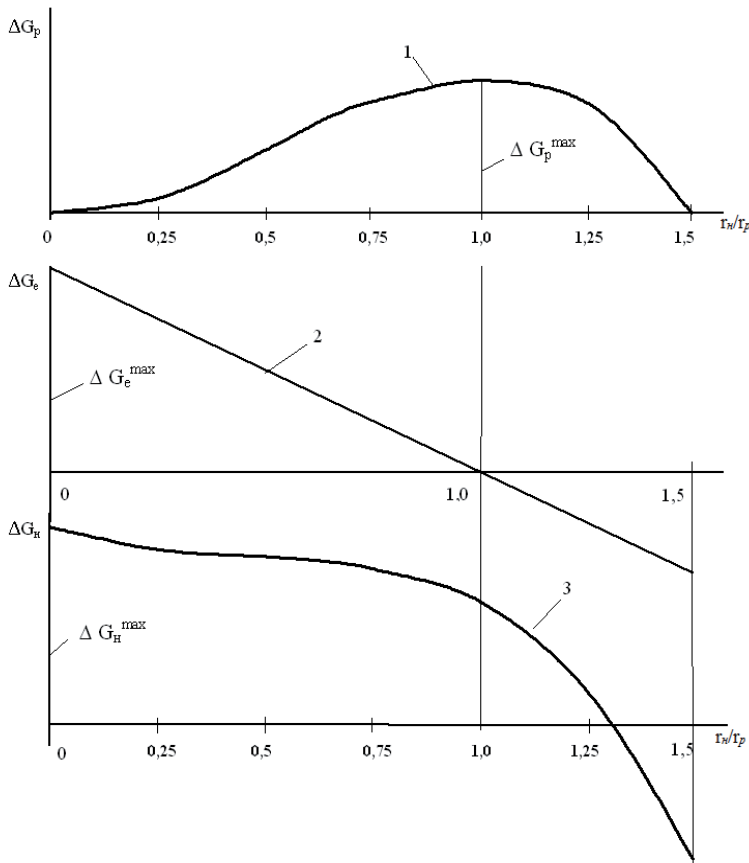


Рис. 1. Изменения свободной энергии Гиббса по моделям:
 1 – по классической теории; 2 – изменение энергии внешнего воздействия;
 3 – по предложенной физико-химической модели

В рамках новой физико-химической модели кристаллизации дается качественное и количественное обоснование этого экспериментального факта, что позволило расширить и уточнить технологические возможности различных ВнВ по диспергированию структуры металла при достижении внешней энергии значений максимальной неравновесной энергии – ΔG_H^{\max} . Таким образом, введение в расплав внешней энергии способствует устойчивому прохождению обеих стадий процесса кристаллизации [5].

Проведено сравнение результатов расчетов энергии ВнВ по новой теории с известными опытными данными по влиянию различных уровней энергии ВнВ на процессы кристаллизации металлов и сплавов. С этой целью проведены расчеты (табл. 1) расходов внешней энергии (удельной объемной энергии), как технологического параметра ВнВ [4]. Переохлаждение во всех расчетах фиксировали величиной 10К, потери энергии не учитывали из-за неопределенности.

Таблица 1

**Расчетные значения удельной объемной энергии $W_{ВВ}$
на гомогенную кристаллизацию**

№	Наименование металла	Значение удельной объемной энергии g_e , МДж/м ³
1	Алюминий	8.50
2	Медь	10.68
3	Железо	8.40
5	Магний	5.15
5	Цинк	7.86
6	Олово	6.55
7	Свинец	3.90
8	Никель	11.85
9	Титан	6.92

Анализ табличных и литературных данных показал, что технически ввести в большой объем расплава такие большие количества энергии возможно только импульсным методом. Обработку расплава металла упругими колебаниями обычно проводят в малых объемах: струи заливаемого в форму металла, в лунке жидкого расплава при непрерывном литье, в литейных формах ограниченного объема небольших отливок. Это связано с боль-

шими потерями внешней энергии при ее передаче в расплав металла [1]. Проведено сравнение (табл. 2) теоретических расчетных и экспериментальных данных. Расхождение данных, очевидно, связано с наличием примесей в расплаве примесей и гетерогенной кристаллизацией металла. Обращает внимание хорошее совпадение расчетов по модели с величиной импульсов энергии при электрогидроимпульсной обработке (ЭГИО) стали [6-8].

Таблица 2

**Сравнение теоретических и экспериментальных величин внешней удельной
объемной энергии g_e для различных методов ВВ**

№	Вид внешнего воздействия	Металл (сплав)	Величина g_e , МДж/м ³		Относительная погрешность, %	Источник
			Теоретическая	Экспериментальная		
1	Ультразвук (пороговая мощность)	Алюминий	8.5	3.2-6.4	33-165	[1]
2	“ - “ - “	Железо (X27)сталь	8.4	4.2-5.2	76-100	[2]
3	Электрогидроимпульсная (ЭГИО) (отдельные импульсы)	Железо (сталь углеродистая) *	1110	1180**	6-60	[8]

Примечания: * – расчеты проводили по железу; ** – энергия, воздействующая на слитки непрерывно литой стали массой от 1 до 10 т (150 кДж в импульсе).

В данной работе утверждается, что при такой величине импульсов можно достичь не только развитие кавитационных явлений и механического разрушения фронта кристаллизации, но и возникновения дополнительных центров кристаллизации сплава. Последнее утверждение особенно важно, т.к. находится в полном соответствии с теоретическими положениями и выводами настоящей работы. Значит, новая термодинамическая модель кристаллизации с ВнВ может быть рекомендована, в прикладном плане, для оценки энергетических и других параметров технологических установок и устройств, применяемых при обработке различных металлов и сплавов, заготовок из них, физическими методами воздействия.

Представляет огромный интерес на основании проведенного теоретического исследования попытаться сформулировать механизм ВнВ на кристаллизацию металлов, т.к. этот вопрос является дискуссионным [2; 9, с. 32-46]. С этой целью были проведены преобразования выражения (3) (см. сообщение 1) функции внешней энергии G_e к виду суммы:

$$G_e = k\phi r_p + k_1\phi r_n, \quad (1)$$

где первое слагаемое равно $G_e^* = 1/2 G_{si}^*$ – максимальная внешняя энергия в начале кристаллизации; второе – состоит из величин: $k_1 = \pi$ – коэффициент формы зародыша, $\phi_2 = -L\Delta T r_p^2 r_n / T_0$ – функция физико-химических свойств металла, а при небольших их изменениях фактически неравновесного радиуса зарождения твердой фазы. По существу, первое слагаемое – это поверхностная составляющая внешней энергии, а второе G_{ve} – объемная по аналогии с классической моделью кристаллизации.

В итоге преобразования, общую форму энергии ВнВ по новой модели кристаллизации запишем равенством

$$G_e = 1/2 G_{si}^* + G_{ve}(r_n). \quad (2)$$

Такое представление выражения внешней энергии в виде суммы двух слагаемых с учетом энергетических кривых позволило провести феноменологический анализ механизма ВнВ на процесс кристаллизации металлов. Аналогично классической модели при неравновесном затвердевании с ВнВ можно условно выделить два этапа.

Во-первых, начальный этап кристаллизации, когда в расплаве происходят преимущественно процессы зарождения твердой фазы. Для этого системе необходима энергия, на образование поверхности раздела жидкой и формирующейся в расплаве твердой фазы, ее зародышей. На этом этапе кристаллизации дополнительная энергия ВнВ расходуется в основном на увеличение поверхностной энергии системы ($G_{se} = 1/2 G_{si}^*$) и образование большего числа зародышей твердой фазы меньших размеров, чем при равновесной кристаллизации, но устойчивых к росту. Объемная часть внешней энергии (G_{ve}) в начале фазового перехода, как следует из выражения (2) при $r_n \rightarrow 0$, практически обращается в нуль, т.е. энергия ВнВ на развитие объемных процессов, по существу не расходуется.

Действительно, факт бурного лавинообразования зародышей новой фазы при включении источника ВнВ наблюдался многими исследователями [1; 6-8]. Выполнение этого механизма ВнВ возможно при введении в кристаллизующийся расплав энергии равной или большей половины по-

верхностной энергии Гиббса при кристаллизации без воздействия:

$$G_e^* \geq 1/2 G_{si}^*$$

Как следует из новой концепции кристаллизации, при такой величине энергии ($G_e^* = G_e^{\max}$) практически любая группировка атомов, образующая в расплаве вблизи температуры кристаллизации, согласно последнему неравенству, может стать центром кристаллизации и понятие «критического» размера зародыша как бы утрачивает свое значение [2]. Однако отсутствие у практиков-литейщиков и металлургов теории ВнВ часто приводит к обработке расплавов энергией существенно меньшей требуемой. В результате «такого» воздействия область значений радиуса зародыша с неустойчивым ростом расширяется в сторону больших его значений, снижаясь возможность получения литого металла с мелким зерном.

То же самое происходит при снижении величины внешней энергии до нуля. Металл кристаллизуется устойчиво при значениях радиуса зародыша твердой фазы больше равновесного. Это зависимость ΔG_p от соотношения размеров радиуса зародышей изображена выше (рис. 1, кривая 1). В результате налицо преимущество новой модели гомогенной кристаллизации металлов с ВнВ и классической модели Гиббса-Фольмера, которая входит в разработанную новую обобщенную модель частным случаем, что свидетельствует о высокой достоверности результатов анализа.

Реализация условий термодинамической устойчивости всего процесса зарождения и роста образовавшихся в расплаве зародышей твердой фазы (кривая 3) приводит к тому, что уже

при величине r_n равной половине r_p наступает следующий второй этап кристаллизации. На этой стадии внешняя энергия расходуется на увеличение скорости роста образовавшихся на первом этапе центров кристаллизации до полного затвердевания всего объема расплава металла, причем скорость неравновесного роста (кривая 3) изменяется весьма сложно, нарастая к концу процесса кристаллизации, судя по крутизне убывания этой кривой.

Причина такого изменения хода энергетической кривой 2 коренится в том, что на втором этапе кристаллизации изменяется баланс энергии Гиббса неравновесной кристаллизации с ВнВ. В нем начинает преобладать объемная часть энергетической функции G_n , т.е. $G_{ve}(r_n)$ в выражении (2), что сопровождается изменением знака указанной термодинамической функции с плюса на минус. Увеличение скорости роста, очевидно, происходит по причине повышения переохлаждения расплава. В результате, вероятно, возможно превышение критической скорости образования дендритов и формирование глобулярной структуры, что отмечено в монографии [6-8]. Однако механизм роста при ВнВ на кристаллизацию весьма сложен и стал предметом отдельного исследования, выходящего за рамки данной статьи (см. работу [3]).

Рассмотренную выше новую теоретическую концепцию авторов можно распространить и на другие металлургические системы с дефицитом энергии при фазовых переходах для повышения устойчивости процессов в конденсированных средах методами внешних физико-химических воздействий. В заключение следует отметить,

что в работе проведен анализ графиков изменения свободной энергии Гиббса для классической и предлагаемой моделей кристаллизации, который показал повышение устойчивости процесса кристаллизации при ВнВ на затвердевающий металл.

Сравнение расчетов по новой теории с известными опытными данными показало их удовлетворительную сходимость, особенно для ЭГИО, что под-

тверждает выводы новой теории об эффективности импульсного ВнВ на расплав для повышения качества литого металла. Приведение оригинального выражения внешней энергии к аналогу канонического вида свободной энергии Гиббса в классической теории кристаллизации позволило объяснить феноменологию механизма влияния ВнВ на стадии процесса неравновесной кристаллизации металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамов О.В. Кристаллизация металлов в ультразвуковом поле. М.: Metallurgiya, 1972. 256 с.
2. Балакин Ю.А. Теоретические основы внешних воздействий на процесс кристаллизации металлов. М.: Буки Веди, 2014. 168 с.
3. Балакин Ю.А., Гладков М.И. Влияние внешнего воздействия на кинетику кристаллизации металлов // Электromеталлургия. 2007. № 3. С. 6–12.
4. Балакин Ю.А., Гладков М.И. Энергоемкость внешнего воздействия на затвердевающий металл с позиций термодинамики // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2001. № 6. С. 44–46.
5. 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.
6. Ефимов В.А., Эльдарханов А.С. Физические методы воздействия на процессы затвердевания сплавов. М.: Metallurgiya, 1995. 272 с.
7. Лейчикс Д.А. Физико-химические особенности кристаллизации металлов при вибрировании: автореф. дис... канд. техн. наук. М., 1970. 18 с.
8. Математическое моделирование влияния вибрации на рафинирование расплавов металлов / Ю.А. Балакин и др. // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2015. № 4. С. 51–58.
9. Применение ультразвука в промышленности / Под ред. А.И. Маркова. М.: Машиностроение, 1975. 240 с.

REFERENCES

1. Abramov O.V. Kristallizatsiya metallov v ul'trazvukovom pole [The crystallization of metals in an ultrasonic field]. M., Metallurgiya, 1972. 256 p.
2. Balakin Yu.A. Teoreticheskie osnovy vneshnikh vozddeystvii na protsess kristallizatsii metall-ov [Theoretical foundations of external influences on the process of crystallization of metals]. M., Buki Vedi, 2014. 168 p.
3. Balakin Yu.A., Gladkov M.I. Vliyanie vneshnego vozddeistviya na kinetiku kristallizatsii metallov [The impact of external influence on the kinetics of crystallization of metals] // Elektrometallurgiya. 2007. no. 3. Pp. 6–12.
4. Balakin Yu.A., Gladkov M.I. Energoemkost' vneshnego vozddeistviya na zatverdevayushchii metall s pozitsii termodinamiki [The energy intensity of external influence on the solidifying metal from the standpoint of thermodynamics] // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavede-nii. Chernaya metallurgiya. 2001. no. 6. Pp. 44–46.

5. Balakin Yu.A., Zherebtsov S.N., Gladkov M.I. Termodinamika nachala protsessov gomo-gennoi i getero-gennoi kristallizatsii pri vneshnem modifitsiruyushchem vozdeistvii na ras-plavy metallov [Thermodynamics of the beginning of the processes of homogeneous and heterogeneous crystallization in modifying the external effects on the metal melts] // Elek-trometallurgiya. 2015. no. 2. Pp. 15–20.
6. Efimov V.A., El'darkhanov A.S. Fizicheskie metody vozdeistviya na protsessy zatverdevaniya splavov [Physical methods of influence on the processes of solidification of alloys]. M., Met-allurgiya, 1995. 272 p.
7. Leichkis D.A. Fiziko-khimicheskie osobennosti kristallizatsii metallov pri vibrirovanii: av-toref. dis... kand. tekhn. nauk [Physico-chemical features of crystallization of metals under vibration: abstracts dis... cand. tech. sciences]. M., 1970. 18 p.
8. Matematicheskoe modelirovanie vliyaniya vibratsii na rafinirovanie rasplavov metallov [Mathematical modeling of vibration effects on the refining of metal melts] // Vestnik Mos-kovskogo gosudarstvennogo oblastnogo universiteta. Seriya: Estestvennye nauki. 2015. no. 4. Pp. 51–58.
9. Primenenie ul'trazvuka v promyshlennosti [Application of ultrasound in industry / ed. by A.I. Markov]. M., Mashinostroenie, 1975. 240 p.

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 техно-логии 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 Chair 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 De-partment 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 2) // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 2. С. 87-95.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-87-95

BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

Yu. Balakin, Kh. Yunusov, A. Khaulin, S. Zakharov. New physico-chemical model of crystallization with external influence on the solidifying metal (Part 2) // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 2. pp. 87-95.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-2-87-95