

РАЗДЕЛ II. ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 669.017:536.421

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-1-50-56

НОВАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С ВНЕШНИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ НА ЗАТВЕРДЕВАЮЩИЙ МЕТАЛЛ (ЧАСТЬ 1)

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

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

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

² *Московский государственный областной университет*

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

³ *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

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

Аннотация. Приведено описание новой физико-химической модели кристаллизации. Применен метод неравновесной термодинамики. В модели учтено внешнее воздействие на затвердевающий металл. Исследованы термодинамические функции процесса кристаллизации металлов с внешним воздействием. Предложен механизм влияния внешней энергии на кристаллизацию металлов. Классическая модель следует частным случаем из новой концепции. Расчеты по модели удовлетворительно сходятся с экспериментом. Использование результатов настоящей работы возможно при разработке широкого спектра технологических процессов.

Ключевые слова: физико-химическая модель; термодинамика; внешняя энергия; кристаллизация; металл.

NEW PHYSICO-CHEMICAL MODEL OF CRYSTALLIZATION WITH EXTERNAL INFLUENCE ON THE SOLIDIFYING METAL (PART 1)

Yu. Balakin¹, Kh. Yunusov², S. Zakharov³

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

² *Moscow State Regional University*

10 A, Radio Street, Moscow, 105005, the Russian Federation

³ *D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia*

Miusskaya pl. 9, 125047 Moscow, Russia

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

Abstract. A new physical-chemical model of crystallization is described. The method of non-equilibrium thermodynamics is presented. The model takes into account the external effect on the solidifying metal. Thermodynamic functions of externally induced crystallization of metals are studied. The mechanism of influence of the external energy on the crystallization of metals is proposed. The classic model is represented as a particular case of the new concept. The model calculations agree satisfactorily with the experiment. The results of the present work make it possible to develop a wide range of technological processes.

Key words: physic-chemical model, thermodynamics, external energy, crystallization, metal.

Прогрессивное развитие заготовительных производств различных отраслей производства требует поиска и разработки инновационных наукоемких технологий с целью повышения качества литых материалов. Для совершенствования известных и внедрения новых технологий требуется развертывание теоретических исследований в таком перспективном направлении как «внешние физико-химические воздействия на процесс кристаллизации металлов и сплавов» [2; 7]. Новые теоретические модели являются научной основой практических идей инновационного содержания, способствующих созданию оригинальных технических решений в области внешних воздействий (ВнВ) на процессы затвердевания слитков и отливок [5]. Цель данной работы – в разработке новой физико-химической модели кристаллизации с учетом ВнВ на процесс фазового перехода, структуру и свойства металлов, а также вопросы адекватности и преемственности новой концепции классической кристаллизационной теории.

Большая работа по систематизации теоретического и обобщению экспериментального материала по данной проблеме описана в монографических публикациях [5; 7]. Однако, на наш взгляд, так и не был найден единый метод, на основе которого можно построить теорию процесса кристаллизации

металлов с ВнВ на затвердевающий металл. Вместе с тем обобщающим фактором всех ВнВ на различные процессы в конденсированных средах, в частности на кристаллизацию металлов, является энергетический обмен между источником ВнВ и затвердевающим расплавом. Это означает, что такие процессы следует изучать методами физической химии, в том числе термодинамики. Нелинейность зависимостей, высокие скорости кинетики процессов сопровождаются отклонением системы (расплава) от равновесия, поэтому для анализа таких процессов все шире применяют неравновесную термодинамику. Следовательно, для описания и формализации влияния ВнВ на процесс кристаллизации металлов целесообразно использовать феноменологический метод неравновесной термодинамики, который сформулирован для энтропии открытой системы в монографии И. Пригожина [6]. Перспективность данной методики для анализа таких необратимых процессов весьма показательна. Уже на первых этапах исследования общая методика интерпретирована и модернизирована авторами в ряде работ [2; 3] для описания процесса неравновесной кристаллизации с ВнВ на металл.

Формализация энергетики неравновесной кристаллизации с ВнВ на

затвердевающий металл – один из первых оригинальных результатов анализа исследуемого процесса. Термодинамический потенциал Гиббса – G_n , был выбран как характеристическая функция изучаемого процесса (формирование зародыша твердой фазы сферической формы в объеме расплава) и записан в виде dG_n – полного дифференциала:

$$dG_n = dG_i + dG_e, \quad (1)$$

где dG_i и dG_e – изменения свободной энергии Гиббса процессов внутри системы и потребности системы во внешней энергии.

Условие термодинамической возможности устойчивого протекания процесса неравновесной кристаллизации с ВнВ получено в указанных выше работах в форме базового дифференциального квадратного неравенства

$$4\pi r^2 L \Delta T / T_0 - 8\pi \sigma r - dG_e / dr > 0, \quad (2)$$

где: r – радиус зародыша твердой фазы, м; L – теплота кристаллизации, Дж/м³; ΔT и T_0 – переохлаждение и температура кристаллизации, К; σ – поверхностная энергия на границе раздела твердой и жидкой фаз, Дж/м²; dG_e / dr – производная от энергии ВнВ по радиусу зародыша, Дж/м.

Проведено решение данного неравенства для условий действительной величины r . Проинтегрировано полученное из неравенства выражение dG_e / dr , как дифференциальное уравнение, при начальных условиях: $G_e = 0 \Rightarrow r_n = r_p$ (при отсутствии ВнВ критический равновесный радиус зарождения r_p равен неравновесному – r_n). В итоге решения этого дифференциального

уравнения выявлено оригинальное выражение термодинамической функции G_e , как энергии ВнВ, в обобщенном виде:

$$G_e = K\phi \Delta r, \quad (3)$$

где: $K=4\pi$ – коэффициент формы зародыша и механизма кристаллизации; $\phi = \sigma^2 T_0 / (L \Delta T)$ – функция физико-химических свойств металла, $\Delta r = r_p - r_n$ – функция изменения размера зародыша.

Выражение (2) с учетом (3) позволяет исследовать условия термодинамической устойчивости процесса неравновесной кристаллизации с ВнВ. Они формализуются неравенствами [1]:

$$dG_n < 0, \text{ или } dG_n = 0, d^2G_n > 0. \quad (4)$$

Первое из них уже записано в форме (2), и решением его, с учетом (3), получены области изменения r_n с устойчивым зарождением частиц твердой фазы при неравновесной кристаллизации с ВнВ вида

$$0 < r_n < r_p / 2, \text{ или } r_n > r_p / 2. \quad (5)$$

Решение неравенства (2) при отсутствии ВнВ ($G_e = 0$) приводит к выводу об устойчивости процесса кристаллизации в классической теории известного вида

$$r > r_p. \quad (6)$$

Анализ выражений (5) и (6) областей устойчивости процессов кристаллизации по классической теории и предлагаемой концепции показал, что первое из них, по новой модели, явля-

ется обобщающим, т.к. второе вытекает из него при отсутствии ВнВ. Значит, во-первых, области термодинамической устойчивости процесса кристаллизации при ВнВ значительно шире, чем при обычной кристаллизации, и, во-вторых, новая модель обладает преемственностью по отношению к классической теории кристаллизации, которая вытекает частным случаем из предлагаемой концепции.

По результатам исследования характеристической функции процесса неравновесной кристаллизации – G_n , рассчитаны значения ее и составляющих для гомогенной кристаллизации и кубической форме зародышей. Ниже (см. табл.) приведены расчетные данные изменения термодинамических функций $\Delta G_p = \Delta G_i$ и ΔG_n по классической теории кристаллизации и новой модели в начальный период формирования зародышей твердой фазы. Максимальные значения функций опреде-

ляли по формулам:

$$\Delta G_p^{\max} = 2/3 G_e^*; \Delta G_n^{\max} = G_e^*, \quad (7)$$

где: $G_e^* = 1/2 G_{si}^*$ – наибольшее значение внешней энергии, обеспечивающей возможность и устойчивость процесса кристаллизации при $r \rightarrow 0$. Этот максимум равен половине поверхностной энергии зародыша G_{si}^* , кристаллизующегося в равновесных условиях (при $r_n = r_p$). Таким образом, для устойчивой кристаллизации требуется ВнВ в начальный период формирования зародышей твердой фазы, когда в системе (расплаве) имеется дефицит поверхностной энергии для их образования из структур с дальним порядком в жидком металле.

Из вышесказанного следует, что предлагаемая физико-химическая модель может описывать такие известные технологии ВнВ, как вибрационные, ультразвуковые, импульсные,

Таблица 2

Расчеты изменений свободной энергии Гиббса по классической теории кристаллизации и новой модели

№	Изменения термодин. функции $\Delta G_p = \Delta G_i$ и ΔG_n	Радиус неравновесный в долях критического равновесного (r_n / r_p)							
		0	0,25	0,5	0,625	0,75	1,0	1,25	1,5
1	Поверхност. G_{si}	0	6	24	37,5	54	96*	150	216
2	Объемная G_{vi}	0	-1	-8	-15,6	-27	-64	-125	-216
3	По классической теории: $\Delta G_p = \Delta G_{si} + \Delta G_{vi}$	0	5	16	21,9	27	32	25	0
4	Внешняя G_e	48	36	24	18	12	0	-12	-24
5	По новой модели: $\Delta G_n = \Delta G_p + \Delta G_e$	48	41	40	39,9	39	32	13	-24

Прим.: для компактности информации указаны коэффициенты числителей выражений свободной энергии Гиббса, т.к. оставшаяся после выкладок дробь одинакова для всех других функций, например, для при $r_n / r_p = 1,0$ выражение для ΔG_{si} $\Delta G_{si} = \sigma \cdot 4\pi r_p^2 = \sigma \cdot 4\pi (2\sigma T_o / L\Delta T)^2 = 96 \cdot (\pi \sigma^3 T_o^2 / 6L^2 \Delta T^2)$, вписан коэффициент 96.

взрывные, обработку электрическим током, электромагнитным полем и др. Все эти методы ВнВ сопровождаются введением в расплав металла в начале кристаллизации внешней энергии разного вида. Эта энергия, в импульсе или периодически вводимая в расплав, способствует преодолению дефицита его поверхностной энергии и формированию поверхности структур дальнего порядка в расплаве, а затем выделению из жидкой фазы устойчивых к росту частиц твердой фазы в виде зародышей. В результате обе стадии процесса кристаллизации проходят устойчиво, т.е. с понижением изменения свободной энергии Гиббса в течение всего процесса [4].

Подробный анализ графиков изменения свободной энергии Гиббса для классической и предлагаемой моделей кристаллизации, сравнение новой теории с известными опытными данными и, наконец, такая дискуссионная проблема, как механизм ВнВ на затвердевающий металл, будут рассмотрены в следующем сообщении. В заключение

отметим, что в сообщении приведен материал по разработке новой модели процесса кристаллизации с ВнВ на основе термодинамики неравновесных процессов. Сравнение предлагаемой модели с классической моделью Фольмера показало, во-первых, их преемственность, и, во-вторых, то, что новая модель является более общей и содержит классическую модель частным случаем.

Анализ изменений термодинамической функции процесса кристаллизации с ВнВ на расплав металла выявил повышение устойчивости первой стадии процесса: зарождения твердой фазы в расплаве при введении в него внешней энергии по сравнению с обычной кристаллизацией. Предлагаемая модель может быть использована для феноменологического описания различных процессов ВнВ на расплав: обработка энергией колебаний разных частот, взрывом, электрическим током, электромагнитным полем и др., что указывает на широкий спектр ее технологического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Базаров И.П. Термодинамика: учеб. для вузов. 4-е изд. М.: Высшая школа, 1991. 376 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. 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., Захаров С.Л., Юнусов Х.Б. Разработка новой теории внешних воздействий на процессы в конденсированных средах // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-математика. 2014. № 4. С. 119-123.
5. Ефимов В.А., Эльдарханов А.С. Физические методы воздействия на процессы затвердевания сплавов. М.: Металлургия, 1995. 272 с.
6. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностранной лит., 1960. 127 с.
7. Смирнов А.Н., Пилюшенко В.Л., Момот С.В. Затвердевание металлических расплавов при внешних воздействиях. Донецк: ВИК, 2002. 169 с.

REFERENCES

1. Bazarov I.P. Termodinamika: uchebn. dlya vuzov. 4-e izd. [Thermodynamics: Textbook for Institutes of Higher Education. 4th ed.]. M.: Higher School, 1991. 376 p.
2. Balakin Yu.A. Teoreticheskie osnovy vneshnikh vozdeistvii na protsess kristallizatsii metallov [Theoretical basis of external influences on metal crystallization process]. M.: Buki Vedi, 2014. 168 p.
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 crystallization of metals] // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Ser. Chern. Metallurg. 2001. No. 3. S. 57-60.
4. Balakin Yu.A., Zakharov S.L., Yunusov Kh.B. Razrabotka novoi teorii vneshnikh vozdeistvii na protsessy v kondensirovannykh sredakh [Development of a new theory of external influences on the processes in condensed media] // Bull. Moscow State Regional University, Ser. Physics-Mathematics. 2014. No. 4. p. 119-123.
5. Efimov V.A., Eldarkhanov A.S. Fizicheskie metody vozdeistviya na protsessy zatverdevaniya splavov [Physical methods of influence on the solidification process of alloys]. M.: Metallurgiya, 1995. 272 p.
6. Prigozhin I. Vvedenie v termodinamiku neobratimyykh protsessov [Introduction to thermodynamics of irreversible processes]. M.: Izd-vo Inostr. Lit., 1960. 127 p.
7. Smirnov A.N., Pilyushenko V.L., Momot S.V. Zatverdevanie metallicheskikh rasplavov pri vneshnikh vozdeistviyakh [Solidification of metal melts under external influences]. Donetsk: VIK, 2002. 169 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, доктор технических наук, доцент, декан биолого-химического факультета Московского государственного областного университета;
e-mail: hb.yunusov@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 AUTHOR

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, doctor of technical sciences, associate professor, dean of the Faculty of Biology and Chemistry at the Moscow State Regional University;
e-mail: hb.yunusov@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., Захаров С.Л. Новая физико-химическая модель кристаллизации с внешним воздействием на затвердевающий металл (сообщение 1) // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 1. С. 50-56.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-1-50-56

BIBLIOGRAPHIC REFERENCE

Yu. Balakin, Kh. Yunusov, S. Zakharov. New physico-chemical model of crystallization with external influence on the solidifying metal (Report 1) // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 1. pp. 50-56.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-1-50-56