

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИНЕЙНОЙ СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛЮМИНИЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ*Дубский Г.А., Егорова Л.Г.*

Аннотация. Для сознательного управления процессом кристаллизации металлов с целью получения заданной микроструктуры слитка используют различные физические поля. Эти поля при воздействии на расплав изменяют его внутреннее состояние, а значит? и кинетику кристаллизации. В работе предложен математический метод расчета линейной скорости кристаллизации расплава алюминия при наличии магнитного поля и при его отсутствии. В работе показано, что линейная скорость кристаллизации является функцией градиента температуры на границе фронта кристаллизации и пропорциональна скорости охлаждения расплава. В ходе исследований установлено, что при кристаллизации расплава в магнитном поле выделяющаяся при этом скрытая теплота фазового перехода расплав-кристалл возрастает. Однако эта добавочная энергия существенно меньше основной скрытой теплоты. Тем не менее количество этой энергии достаточно для изменения температуры переохлаждения в сторону увеличения на $(3 \div 5)^{\circ}\text{C}$, что существенно меняет скорость зарождения центров кристаллизации и линейной скорости роста кристалла.

Ключевые слова: расплав, кристаллизация, температура кристаллизации, переохлаждение, фазовое равновесие, энергия магнитного поля в магнетике.

Введение

В настоящее время активно предпринимаются попытки установления влияния физических полей, в данном случае магнитного поля (стационарного и нестационарного), на процесс кристаллизации металлов с целью формирования заданной микроструктуры полученного слитка [1-4]. Такие же экспериментальные исследования проводятся в лаборатории конденсированного состояния вещества кафедры физики ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». Например, при исследовании влияния импульсного магнитного поля на процесс кристаллизации алюминия установлено, что магнитное поле изменяет:

- 1) температуру фазового равновесия расплав-кристалл $T_s(H)$;
- 2) температуру переохлаждения начала кристаллизации ΔT_n ;
- 3) величину скрытой теплоты фазового перехода расплав-кристалл $q_s(H)$;
- 4) электронную плотность состояний электронов проводимости вблизи уровня Ферми $g(\epsilon)$ (установлено по изменению удельного электросопротивления при фазовом переходе расплав-кристалл);
- 5) уменьшает время полной кристаллизации расплава.

Изменение указанных физических свойств существенно влияет на скорость зарождения центров кристаллизации ($V_{цк}$), на которых впоследствии развивается кристаллит. Однако для формирования кристаллической структуры будущего слитка важно соотношение ($V_{цк}$) и (V_l) – линейной скорости движения фронта кристаллизации, т.е. роста кристалла. Экспериментально установлено, что на линейную скорость движения фронта кристаллизации также влияют следующие факторы:

- 1) градиент температуры на фронте кристаллизации dT/dx ;
- 2) скорость отвода количества тепла от фронта кристаллизации dQ/dt .

Таким образом, управляя градиентом температуры и скоростью отвода количества тепла от фронта кристаллизации можно изменять линейную скорость кристаллизации в нужном направлении по отношению к скорости зарождения центров кристаллизации. Это достигается специальной конструкцией кристаллизатора.

Для установления связи линейной скорости кристаллизации с градиентом температуры dT/dx и скоростью отвода тепла dQ/dt от фронта кристаллизации поставим следующую задачу: найти связь линейной скорости кристаллизации с dT/dx и dQ/dt , учитывая, что кристаллизация проходит при постоянной температуре – $T_{кр}$.

Несложно показать, что постоянство температуры кристаллизации при любом охлаждении требует не уменьшения, а увеличения скорости кристаллизации с увеличением скорости охлаждения.

Модель комплекса расплав-кристалл-стенка тигля-кристаллизатор. Расчет линейной скорости кристаллизации

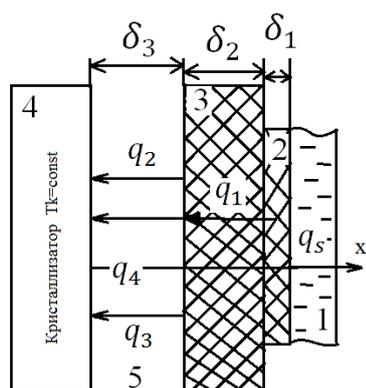


Рис. 1. Схема комплекса расплав-кристалл-стенка тигля-кристаллизатор

На рис. 1 представлена модель комплекса расплав-кристалл-стенка тигля-кристаллизатор. Модель данного комплекса включает в себя: 1 – расплав металла, 2 – кристалл, 3 – стенка тигля, 4 – кристаллизатор, 5 – воздушный зазор между стенкой тигля и кристаллизатором, q_s – количество тепла, выделяющегося при кристаллизации, q_1 – поток тепла, уносимого за счет теплопроводности к наружной стенке т, q_2 – поток тепла, уносимого в кристаллизатор за счет излучения наружной стенки тигля, q_3 – поток тепла, уносимого к кристаллизатору за счет теплопередачи среды в зазоре 5, q_4 – поток тепла за счет теплопроводности среды 5.

При расчете линейной скорости кристаллизации будем считать, что температура кристаллизатора сохраняется в процессе кристаллизации слитка постоянной T_k . На данном этапе расчета будем основываться только на термодинамике без привлечения теории кинетики кристаллизации. Пусть за время dt на стенке тигля кристаллизуется слой $dx = \delta_1 = c \cdot dt$, где c – линейная скорость кристаллизации. При кристаллизации этого слоя выделяется количество тепла

$$dQ_s = q_s \cdot \rho \cdot ds \cdot c dt, \tag{1}$$

где q_s – скрытая теплота фазового перехода расплав-кристалл; ρ – плотность растущего кристалла; ds – площадь фронта кристаллизации.

Кристаллизация может проходить только при теплоотводе выделяющейся теплоты dQ_s , для сохранения температуры кристаллизации $T_{кр}$ постоянной. Унос тепла идет через стенку тигля 3 и зазор 5 в кристаллизатор 4. Количество теплоты, передаваемое от фронта кристаллизации к наружной стенке тигля, будет

$$dQ_1 = \lambda_{эф} \frac{dT}{dx} ds \cdot dt, \tag{2}$$

где $\lambda_{эф}$ – эффективная теплопроводность системы кристалл-стенка тигля, толщиной $\delta = \delta_1 + \delta_2$. Это тепло далее через зазор δ_3 посредством излучения и теплоотдачи уносится в кристаллизатор.

Учитывая уравнение теплового баланса, запишем условие кристаллизации

$$dQ_s = dQ_1 = dQ_2 + dQ_3, \tag{3}$$

где dQ_2 и dQ_3 – теплоты, уносимые от стенки тигля в кристаллизатор за счет теплопередачи и излучения.

Таким образом, учитывая (1), (2) и (3), получим линейную скорость кристаллизации в следующем виде:

$$c = \frac{1}{\rho \cdot q_s} \cdot \lambda_{эф} \frac{dT}{dx}. \tag{4}$$

Анализ формулы (4) позволяет сделать следующие выводы:

- 1) линейная скорость кристаллизации (c) есть функция как внутренних, так и внешних факторов, определяющих процесс кристаллизации;
- 2) величина линейной скорости обратно пропорциональна плотности закристаллизованного металла ρ и скрытой теплоте фазового перехода q_s расплав-кристалл, относящихся к внутренним свойствам, входящим также в формулу линейной скорости кристаллизации;
- 3) величина линейной скорости кристаллизации прямо пропорциональна эффективной теплопроводности системы кристалл-тигель и градиенту температуры, соответствующего толщине слоя от фронта кристаллизации до внешней границы тигля, температура которой определяется эффективностью отвода тепла кристаллизатором через зазор δ_3 .

Эти свойства можно отнести к внешним.

Таким образом, учитывая перечисленные выводы, можно утверждать, что линейная скорость кристаллизации является управляемым параметром, характеризующим процесс кристаллизации. Управление осуществляется посредством изменения условий работы кристаллизатора 4, уносящие теплоты q_2, q_3, q_4 .

Как показывает литейная практика, микроструктура отливок зависит от скорости охлаждения кристаллизующегося расплава [5-8]. Причиной этого согласно теории кинетики кристаллизации является в первую очередь то, что линейная скорость кристаллизации зависит от переохлаждения, а во вторую очередь – скорость зарождения центров кристаллизации. Скорость охлаждения определяется как количество отнятой теплоты от фронта кристаллизации за время dt , т.е. $V_q = dQ/dt$. Учитывая (1), получим:

$$c = \frac{1}{\rho \cdot q_s \cdot s} \cdot \frac{dQ}{dt} = \frac{c_p \cdot \delta_1}{q_s} \frac{dT}{dt}, \quad (5)$$

где c_p – удельная теплоемкость кристалла; δ_1 – его толщина.

Получим, что линейная скорость прямо пропорциональна скорости охлаждения расплава. Поставленная задача решена.

Влияние магнитного поля на термодинамическое состояние кристаллизующегося расплава магнетика

Все представленные расчеты проведены в предположении, что внешние физические поля, действующие на кристаллизующийся расплав алюминия, отсутствуют. Включим магнитное поле, действующее на кристаллизующийся расплав алюминия, и установим характер изменения его термодинамического состояния.

Задача. Найти количество тепла, выделяющееся (поглощенное) в магнетике с парамагнетизмом Паули при изотермическом включении магнитного поля напряженностью H .

Решение. Выберем в качестве независимых переменных T и H ($V = const$). Тогда потенциал Гиббса имеет вид

$$\Phi = U - TS - \frac{HB}{4\pi} \cdot V, \quad (6)$$

где U – внутренняя энергия магнетика; S – энтропия; B – индукция магнитного поля; V – объем магнетика.

Изменение потенциала Φ определяется формулой

$$d\Phi = -sdT - \frac{BdH}{4\pi} \cdot V. \quad (7)$$

Интегрируя выражение (7) при $T = const$ и учитывая то, что

$$B = \mu(T)\mu_0 H, \quad (8)$$

где $\mu(T)$ – магнитная проницаемость магнетика, зависящая от температуры; $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м.

Тогда потенциал Гиббса при включенном поле H принимает вид

$$\Phi(T, H) = \Phi(T, 0) - \frac{\mu(T)\mu_0 H^2}{2}. \quad (9)$$

Так как энтропия $S = -(\partial\Phi/\partial T)_H$, то получим

$$S(T, H) = S(T, 0) + \frac{\mu'(T)\mu_0 H^2}{2} \cdot V; \quad (10)$$

$$\Delta Q_{H,T} = T[S(H, T) - S(T, 0)] = \frac{\mu'(T)\mu_0 H^2}{2} \cdot V \cdot T, \quad (11)$$

где $\mu'(T) = \partial\mu(T)/\partial T$, $\Delta Q_{H,T}$ – прирост теплоты при включенном магнитном поле.

Температурная зависимость магнитной проницаемости для парамагнетизма Паули обусловлена изменением электронной плотности состояний вблизи уровня Ферми:

$$\mu(T) = \mu(0)(1 - \gamma T), \quad (12)$$

где γ – объемный коэффициент расширения парамагнетика Паули; $\mu(0)$ – магнитная проницаемость при нормальных условиях. Тогда из (11) с учетом (12) получим

$$\Delta Q_{H,T} = - \frac{\mu(0)\mu_0 H^2 \cdot \gamma}{2} \cdot V \cdot T = \beta H^2, \beta = \frac{\mu(0)\mu_0 \gamma V T}{2}. \quad (13)$$

Знак минус указывает на то, что при включении магнитного поля выделяется дополнительное тепло, т.е. над магнетиком совершается работа.

Вместе с этим потенциальная энергия $d(-JH)$ или $d(-BH)$ парамагнитных электронов Паули уменьшается, поскольку их магнитные моменты ориентируются по полю. Поэтому их кинетическая энергия возрастает, а с ней и температура. Так как процесс идет при $T = const$, то дополнительное тепло $\Delta Q_{H,T}$ должно отдаваться кристаллизатору.

Поскольку намагниченность свободных электронов парамагнетика очень слабо зависит от T , а именно

$$\frac{J(H,T)}{J(0,T)} \approx 1 - \gamma T, \quad (14)$$

где $\gamma \approx 10^{-6} (K^{-1})$, это значит, что $\Delta \mu(T)$ очень мало.

Таким образом, вклад ΔQ в скрытую теплоту $Q_S = q \cdot m$, выделяющуюся при кристаллизации алюминия, невелик. Но этот вклад в изменение температуры переохлаждения, как показывает опыт, существенен. Температура переохлаждения возрастает на $(3 \div 5)^\circ C$, что существенно изменяет скорость зарождения центров кристаллизации, а также линейную скорость движения фронта кристаллизации в сторону расплава [2].

Заключение

Полученный в работе прирост скрытой теплоты фазового перехода (13) расплав-кристалл при включенном магнитном поле должен изменять положение зависимости свободной энергии для жидкой фазы от температуры по отношению к этой зависимости в отсутствии поля в координатах Φ и T . Различные магнетики в жидком состоянии проявляют как парамагнитные свойства, так и диамагнитные.

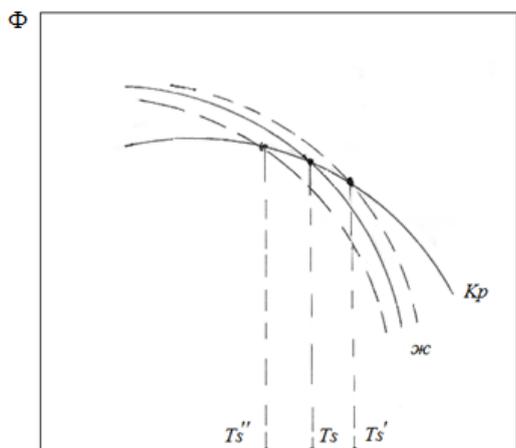


Рис. 2. Изменение Φ – потенциала Гиббса от температуры жидкой и кристаллической фаз, T_s – температуры фазового равновесия

Например, жидкие железо и алюминий – парамагнетики, а медь и цинк – диамагнетики. Поэтому магнитное поле должно по-разному изменять их термодинамические свойства, а именно свободную энергию Гиббса [9-10]. Рассмотрим эти изменения. Термодинамика процесса кристаллизации определяется характером изменения свободной энергии расплава при переходе его через температуру T_s фазового равновесия жидкость-кристалл. На рис. 2 приведен характер изменения свободной энергии Гиббса для жидкой и кристаллической фаз с учетом полученного результата (13) для парамагнитного расплава алюминия. Кинетика процесса кристаллизации определяется характером изменения свободной энергии расплава при переходе его через температуру T_s фазового равновесия жидкость – кристалл.

При внешнем физическом воздействии на расплав $\Delta \Phi$ может быть как положительным, так и отрицательным. Если энергия внешнего физического поля поглощается расплавом, то $\Delta \Phi > 0$ – парамагнитный расплав, в противном случае $\Delta \Phi < 0$ – диамагнитный расплав. Рассмотрим оба случая.

Изменение Φ для жидкой фазы показаны на рис. 1 пунктирной линией.

1. Если $\Delta \Phi > 0$, то температура фазового равновесия смещается в сторону больших температур T'_s ($T'_s > T_s$).
2. Если $\Delta \Phi < 0$, то в сторону более низких температур, относительно невозбужденной жидкой фазы, т.е. $T''_s < T_s$.

Таким образом, если при отсутствии внешнего физического воздействия на расплав при его кристаллизации выделяется скрытая теплота фазового перехода q_s , то при наличии этого воздействия скрытая теплота фазового перехода будет:

1) $q'_s = q_s + \Delta q$ – для парамагнетика,

2) $q''_s = q_s - \Delta q$ – для диамагнетика.

В случае действия на расплав магнетика магнитного поля:

1) $q'_s = q_s + \beta H^2$ – для парамагнетика,

2) $q''_s = q_s - \alpha H^2$ – для диамагнетика,

где α и β – постоянные коэффициенты, зависящие от вида магнетика; H – напряженность магнитного поля, действующего на расплав.

Пусть T – температура начала кристаллизации расплава алюминия, тогда температура переохлаждения, согласно данным рис. 2, будет

$$\Delta T(H) = T'_s - T = T_s + \frac{\beta H^2}{q_s} \cdot T_s - T = \left(1 + \frac{\beta \cdot H^2}{q_s}\right) T_s - T.$$

Таким образом, температура переохлаждения при действии на расплав алюминия увеличивается [11].

Согласно проведенным расчетам можно сделать следующие выводы:

- 1) магнитное поле изменяет калорическое состояние расплава алюминия $\Delta G > 0$;
- 2) температура фазового равновесия расплав-кристалл смещается в сторону высоких температур;
- 3) температура начала кристаллизации изменяется под действием на расплав магнитного поля больше, чем без него;
- 4) температура переохлаждения при действии на расплав магнитного поля больше, чем без него.

Список использованных источников

1. Знаменский, Л.Г. Электроимпульсные нанотехнологии в литейных процессах / Л.Г. Знаменский, В.В. Крымский, Б.А. Кулаков. – Челябинск: Изд-во ЦНТИ, 2001. – 117 с.
2. Влияние облучения жидкой фазы наносекундными электромагнитными импульсами на ее строение, процессы кристаллизации, структурообразования и свойства литейных сплавов / Ри Э.Х., Ри хосен, С.В. Дорофеев и др. – Владивосток: Дальнаука, 2008. – 177 с.
3. Вдовин, К.Н. Поверхностное омеднение стальной проволоки / К.Н. Вдовин, Г.А. Дубский, А.А. Нефедьев // *Металлы*. – 2016. – № 2. – С.92-98.
4. Дибров, И.А. Состояние и перспективы развития производства отливок из алюминиевых сплавов в России / И.А. Дибров // *Литейщик России*. – 2007. – № 5. – С. 28-29.
5. Promising Resource Saving Technology for Processing Melts During Production of Cast Aluminum Alloys / V.B. Deev, I.F. Selyanin, A.I. Kutsenko and other // *Metallurgist*. – 2015. – V. 58. – Iss. 11-12. – P. 1123-1127.
6. Ordóñez, S. Термический и микроструктурный анализ алюминиевого сплава А356, затвердевшего под действием магнитного перемешивания / S. Ordóñez, O.Bustos, R. Colás // *Международный журнал по металлообработке*. – 2009. – С. 189-197.
7. Никитин, В.Н. Наследственность в литых сплавах / В.Н. Никитин, К.В. Никитин. – М.: Машиностроение, 2005. – 510 с.
8. Physical modifying effects and their influence in the crystallization of casting alloys / L.F. Selyanin, V.B. Deev, N.A. Belov and other // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2015. – V. 56. – Iss. 11-12. – P. 434-436.
9. Ефимов, В.А. Технологии современной металлургии / В.А. Ефимов, А.С. Эльдарханов. – М.: Новые технологии, 2004. – 784 с.
10. Заббаров, Р. Структурные изменения и свойства алюминиевых сплавов, обработанных магнитным полем / Р. Заббаров, А.М. Бибигов, В.М. Живодеров // *Металлургия машиностроения*. – 2009. – № 6. – С. 25-27.
11. Теоретическое и экспериментальное обоснование обработки расплавов на основе алюминия импульсными магнитными полями / К.В. Никитин, Е.А. Амосов, В.И. Никитин и др. // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 2015. – № 5. – С. 11-19.

Материал поступил в редакцию: 14.09.2017

Материал принят к публикации: 14.10.2017

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

**METHODOLOGY FOR DETERMINING THE LINEAR CRYSTAL GROWTH RATE
IN THE CRYSTALLIZATION OF ALUMINUM IN A MAGNETIC FIELD**

Dubskij G.A., Egorova L.G.

Abstract. To consciously control the process of crystallization of metals in order to obtain a given microstructure of the ingot, various physical fields are used. These fields, when exposed to a melt, change its internal state, and hence the kinetics of crystallization. A mathematical method is proposed for calculating the linear rate of crystallization of an aluminum melt in the presence of a magnetic field and in its absence. It is shown that the linear rate of crystallization is a function of the temperature gradient at the boundary of the crystallization front and is proportional to the cooling rate of the melt. The studies found that the crystallization of the melt in the magnetic field the latent heat of phase transition of the crystal-melt increases. However, this additional energy is much less than the basic latent heat. Nevertheless, the amount of this energy is sufficient to change the supercooling temperature in the direction of increasing by $(3 \div 5)^{\circ}\text{C}$, which significantly changes the nucleation rate of the crystallization centers and the linear growth rate of the crystal.

Keywords: melt, crystallization, crystallization temperature, subcooling, phase equilibrium, magnetic field energy in a magnet.

References

1. Znamenskiy L.G., Kryimskiy V.V., Kulakov B.A. *Elektroimpulsnyie nanotekhnologii v liteynyih protsessah*, 2001, 117 p. (In Russ.)
2. Ri E.H., Ri Hosen, Dorofeev S.V. i dr. *Vliyanie oblucheniya zhidkoy fazyi nanosekundnyimi elektromagnitnyimi impulsami na ee stroenie, protsessyi kristallizatsii, strukturoobrazovaniya i svoystva liteynyih splavov*, 2008, 177 p. (In Russ.)
3. Vdovin K.N., Dubskiy G.A., Nefedev A.A. *Metallyi*, 2016, no. 2, pp. 92-98. (In Russ.)
4. Dibrov I.A. *Liteyschik Rosii*, 2007, no. 5, pp. 28-29. (In Russ.)
5. Deev V.B., Selyanin I.F., Kutsenko A.I and other. *Metallurgist*, 2015, vol. 58, is. 11-12, pp. 1123-1127. (In Russ.)
6. Ordóñez S., Bustos O., Colás R. *Mezhdunarodnyiy zhurnal po metalloobrabotke*, 2009, pp. 189-197.
7. Nikitin V.N. *Nasledstvennost v lityih splavah*. Moscow, 2005, 510 p. (In Russ.)
8. Selyanin L.F., Deev V.B., Belov N.A. and other. *Russian Journal of Non-Ferrous Metall*, 2015, vol. 56, iss. 11-12, pp. 434-436. (In Russ.)
9. Efimov V.A., Eldarhanov A.S. *Tekhnologii sovremennoy metallurgii*. Moscow, 2004, 784 p. (In Russ.)
10. Zabbarov R., Bibikov A.M., Zhivoderov V.M. *Metallurgiya mashinostroeniya*, 2009, no. 6, pp. 25-27. (In Russ.)
11. Nikitin K.V., Amosov E.A., Nikitin V.I. i dr. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*, 2015, no. 5, pp. 11 -19. (In Russ.)

ОБ АВТОРАХ:

Дубский Геннадий Алексеевич – канд .физ.-мат. наук, доцент, доцент кафедры физики ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». E-mail: dubski46@ yandex.ru.

Егорова Людмила Геннадьевна – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры вычислительной техники и программирования ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». E-mail: egorov-lyudmil@yandex.ru.

ОБРАЗЕЦ ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Дубский, Г.А. Методика определения линейной скорости роста кристалла при кристаллизации алюминия в магнитном поле / Г.А. Дубский, Л.Г. Егорова // Математическое и программное обеспечение систем в промышленной и социальной сферах. – 2017. – Т.5. – №2. – С. 19-24.

Dubskij, G.A and Egorova L.G. (2017) Methodology for determining the linear crystal growth rate in the crystallization of aluminum in a magnetic field. *Software of systems in the industrial and social fields*, 5 (2): 19-24.