

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СВАРНОГО ШВА ДЛЯ РАСЧЕТА СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ В РАСПЛАВАХ $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$.

Ю.П. Аганаев

В работе [1] изучалась кристаллизация расплавов $\text{NaNO}_3 + 2,5\% \text{KNO}_3$. Установлено, что в условиях, соответствующих плоскому росту кристаллов, скорость перемещения межфазной границы практически постоянна. При ячеистом и дендритном росте кристаллов перемещение межфазной поверхности носит периодический характер. Частота перемещения кристаллов меняется в пределах 0.1-25 Гц.

Для описания периодической кристаллизации была предложена математическая модель процесса. Особенностью модели является то, что рассматривается кристаллизация моля вещества площадью 1 м^2 . Это позволяет численно выразить изменение изобарного потенциала в зависимости от толщины кристаллизующегося слоя. Выражение, описывающее периодическую кристаллизацию, имеет вид:

$$V = L W \cos (W t) + f_0 \quad (1).$$

здесь, $W = (G/M d^2)^{0,5}$ - угловая частота, где G – значение изобарного потенциала 1-го моля, кДж,

M – масса моля,

d^2 – толщина кристаллизующегося слоя, м.

L и f_0 - произвольные величины, соответственно линейная и угловая.

Для использования выражения (1) в практических расчетах скорости перемещения межфазной поверхности необходимо учитывать факторы, влияющие на угловую частоту при различных формах роста кристаллов.

Согласно выражения (1), угловая частота W зависит от значения изобарного потенциала. Рассмотрим структуру изобарного потенциала, без учета изменения энергии при образовании поверхности:

$$\Delta G = \Delta H + S \Delta T + \mu \Delta N \quad (2),$$

где, ΔG - изменение изобарного потенциала,

ΔH - изменение энтальпии при кристаллизации,

S - энтропия системы,

ΔT - изменение температуры

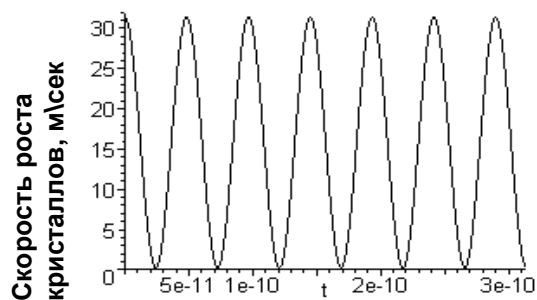
μ - химический потенциал,

ΔN - изменение количества молей вещества.

Вклад, составляющих в свободную энергию или изменение изобарного потенциала в условиях неравновесной кристаллизации, будет зависеть от условий кристаллизации.

По данным [1] плоский рост в расплавах $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ имеет место при малых концентрациях растворенного вещества и скорости роста кристаллов. Отметим, что кристаллизация идет в условиях предельного теплонасыщения системы при постоянной температуре. Это означает, что энтропийная составляющая выражения (2) равна нулю. Для чистого вещества или при малых концентрациях растворенного компонента можно пренебречь химическим потенциалом. Таким образом, в условиях плоского роста изменение изобарного потенциала сопоставимо с энтальпией системы или выделению скрытой теплоты кристаллизации.

Значение угловой частоты (W) рассчитанное при $\Delta H = 16$ кДж/моль, $M = 84$ г/моль, $d = 1,2 \times 10^{-10}$ м, для чистого NaNO_3 составило 13×10^{10} сек⁻¹. Значение L принято равным параметру решетки NaNO_3 и соответственно $L W$ равно 15,6 м/сек. Полученные результаты использованы для расчета скорости роста кристаллов при плоском росте, согласно выражения (1). Расчет и построение графиков производили с помощью программы MAPL VI. На рисунке 1 представлен график изменения скорости границы раздела фаз при условии их роста посредством моноатомных слоев.



Время, сек
Рисунок 1

Из рисунка 1 следует, что период колебаний межфазной границы составляет примерно $0,5 \times 10^{10}$ сек и соответственно частота 2×10^{10} Гц. В литературе отмечено, что при кристаллизации NaNO_3 и KNO_3 наблюдается излучение в диапазоне частот МГц. Возможной причиной этого могут быть колебания атомов на межфазной границе, описанные выражением (1). С другой стороны маловероятно, чтобы все атомы на границе были свободны от близко-и далекодействующих связей с поверхностью раздела фаз и собственно фазами. Вероятной причиной радиоизлучения может быть взаимодействие поверхности раздела с «вакансиями» в жидкой фазе в виде нарушений структуры ближнего порядка. При этом часть атомов прилегающих, но не установивших связь с решеткой твердой фазы при встрече с «вакансией» жидкой фазы может совершать относительно свободные колебания. Вместе с тем, выражение (1) не может быть использовано для описания реальных процессов кристаллизации при указанных выше значениях угловой скорости. Для обоснования коррекции значений угловой скорости примем, что большая часть атомов жидкой фазы, прилегающей к межфазной границе, видимо совершает ограниченные колебания. С использованием выражения (1) решалась обратная задача - определение значений W обеспечивающих частоту перемещения межфазной границы на уровне 25 Гц при максимальной скорости роста 0,0002 м/сек. По результатам, представленным на рисунке 2 угловая частота W составила 100 сек^{-1} .

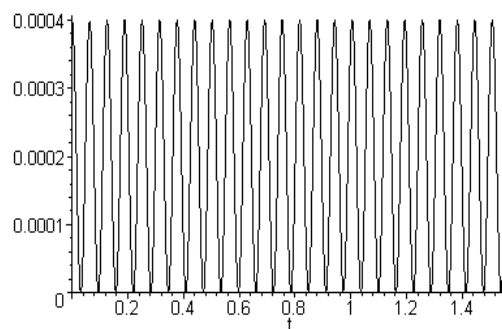
Отметим, что предложенная модель кристаллизации позволяет описать периодичность роста кристаллов. Необходимым условием использования выражения (1) для описания реальных процессов кристаллизации является коррекция значений угловой частоты. Формально коррекция может производиться за счет увеличения толщины кристаллизующегося слоя и уменьшения значений изобарного потенциала в результате внутренних процессов перераспределения энергии в системе.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты, учитывающие выделение скрытой теплоты кристаллизации на поверхности раздела фаз при плоском росте кристаллов. Для ячеистого роста кристаллов характерно более высокое содержание растворенного компонента. При этом невозможно пренебрегать вкладом химического потенциала в изменении изобарного потенциала. Тогда, для слу-

чая ячеистого роста выражение (2) примет вид:

$$\Delta G = \Delta H - \mu \Delta N \quad (3).$$

Здесь, знак минус перед вторым членом выражения обусловлен тем, что введение в систему компонента приводит к уменьшению свободной энергии.



Время, сек

Рисунок 2

Изменение изобарного потенциала на межфазной границе при ячеистой кристаллизации лимитируется двумя процессами. С одной стороны отводом тепла и с другой массопереносом, темп изменения, которых соотносятся примерно, как отношения коэффициентов температуропроводности и диффузии. Выражение (1) не предусматривает разделения процессов лимитируемых тепло- и массопереносом, поэтому для ячеистой кристаллизации можно воспользоваться принципом суперпозиции, используемым для колебательных процессов. С учетом сказанного выражение (1) примет вид:

$$V = L W_{\Delta H} \cos(W_{\Delta H} t) - L W_{\mu \Delta N} \cos(W_{\mu \Delta N} t) + f_0 \quad (4)$$

В соответствии с выражением (4) первый член описывает колебания в системе обусловленные процессами выделения на поверхности раздела фаз скрытой теплоты кристаллизации и лимитируемые теплопереносом от этой поверхности. Второй член выражения (4) отражает влияние на удельное значение изобарного потенциала изменения концентрации растворенного компонента на межфазной границе, что связано с процессами массопереноса. Полагая, что скорость теплопереноса значительно выше скорости массопереноса, угловую частоту в первом члене выражения (4) примем большей, чем во втором. Значение толщины зоны тепловыделения L приняли равной длине ячеистого кристалла, которое в среднем составляет 20

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СВАРНОГО ШВА ДЛЯ РАСЧЕТА СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ В РАСПЛАВАХ $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$.

мкм, величину $W_{\Delta H}$ примем из рисунка 2 равной 100 сек^{-1} , значения $W_{\mu\Delta N}$ будем варьировать, приняв ее меньшей чем $W_{\Delta H}$.

Результаты расчета, произведенные при $W_{\mu\Delta N} = 4 \text{ сек}^{-1}$ по выражению (4) показаны на рисунке 3, откуда можно заключить, что выражение (4) позволяет сложить колебания в системе, отличающиеся угловой частотой.

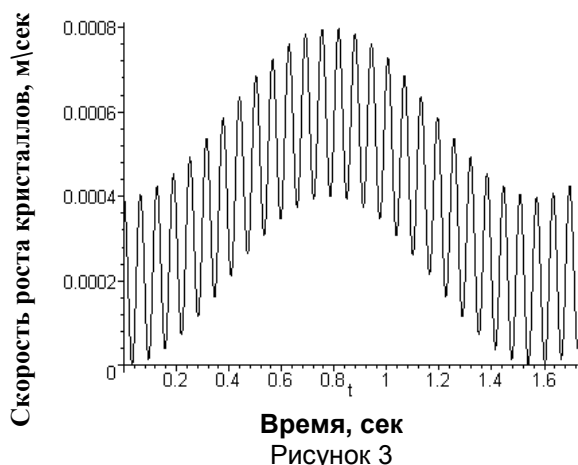


Рисунок 3

Очевидно, что высокочастотные колебания с амплитудой $0,0004 \text{ м/сек}$ и периодом колебаний $0,04 \text{ сек}$ не могли быть зафиксированы при визуальном наблюдении в ходе опытов, описанных в работе [1]. Вероятно, что наблюдались низкочастотные колебания с большим периодом. Предлагаемый формализованный подход может быть использован для описания реальных процессов кристаллизации, если принять, что амплитуда высокочастотных колебаний скорости роста кристаллов находится в диапазоне ошибок измерения, а период колебаний определяется низкочастотными колебаниями.

На рисунке 4 представлены результаты расчетов по выражению (4), отвечающие опытным данным, полученным при кристаллизации расплавов $\text{NaNO}_3 + 2,5\% \text{ KNO}_3$ в условиях ячеистого роста. Здесь высокочастотные колебания представлены набором от-

дельных точек, характеризующих разброс данных.

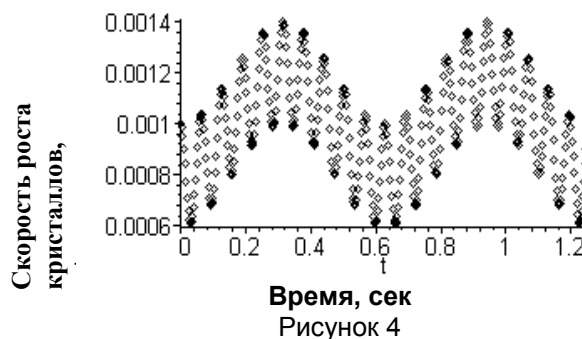


Рисунок 4

Таким образом, на примере кристаллизации расплавов $\text{NaNO}_3 + 2,5\% \text{ KNO}_3$ установлено, что предлагаемая модель периодического роста кристаллов при ее формализации позволяет описывать реальные процессы.

Выводы:

1. Предложен вариант модели периодической кристаллизации сплавов, учитывающий совместное действие энтальпии и изменения концентрации вещества на поверхности раздела фаз на скорость роста кристаллов.
2. На примере кристаллизации расплавов $\text{NaNO}_3 + 2,5\% \text{ KNO}_3$, путем подбора значений угловых скоростей показано, что модель периодической кристаллизации может описывать реальный процесс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аганаев Ю.П. Моделирование кристаллизации сварного шва. Ползуновский альманах, №4, 2004 г.

Восточно-Сибирский государственный технологический университет