

УДК 51-7:61
ГРНТИ 27.35.47

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ПРОЦЕССОВ ВНЕШНЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕМСЯ МЕТАЛЛЕ

Балакин Юрий Александрович
к.т.н., доцент, преподаватель математики
ФГБПОУ «Медицинский колледж»
Россия, г. Москва

Аннотация: Применен метод математического моделирования процессов неравновесной термодинамики. Исследованы малоизученные энергетические процессы начальной стадии внешнего воздействия на затвердевающий металл. Получены фундаментальные зависимости процессов релаксации и диссипации внешней энергии от комплекса физико-химических свойств кристаллизующегося расплава.

Ключевые слова: математическое моделирование, внешняя энергия, релаксация, диссипация, металл, кристаллизация.

MATHEMATICAL MODELING OF THERMODYNAMICS PROCESSES OF EXTERNAL INFLUENCE IN THE CRYSTALLIZING METAL

Balakin, Yuri A.
Ph.D., associate Professor, teacher of mathematics
Medical College
Russia, Moscow

Abstract: The method of mathematical modeling of nonequilibrium thermodynamics processes is applied. The power processes of an initial stage of an external effect on hardening metal were investigated. The fundamental dependencies of relaxation and dissipation's processes of external energy from a complex of physical-chemical characteristics of a crystallizing melt were obtained.

Key words: mathematical modeling, external energy, relaxation, dissipation, metal, crystallization.

Анализ теоретических и экспериментальных работ в области внешних воздействий на жидкий и затвердевающий металл показал, что математическое моделирование термодинамики процессов начальной стадии кристаллизации металлов и сплавов до настоящего времени недостаточно полно изучены [1,2].

Вместе с тем, многие исследователи констатировали факты высокой эффективности различных физико-химических внешних воздействий особенно на начальный этап зарождения и роста твердой фазы в кристаллизующемся металле [2,3].

В результате, к настоящему времени внутри данной проблемы сложилось и все более обостряется противоречие между большим объемом экспериментальной информации по внешним воздействиям на процессы в жидких и затвердевающих металлах, а также сплавах с одной стороны, и разрозненными теоретическими работами в данной области с другой.

Развитие современных энергоемких и наукоемких технологий в металлургии и литейном производстве требует создания прогрессивных технологий производства качественного металла на основе практических рекомендаций обобщенной теории

внешних воздействий на жидкие и кристаллизующиеся металлы и тормозится ее отсутствием.

Все выше изложенное свидетельствует об актуальности данной проблемы. Разработка этого теоретического направления, проведенная автором на протяжении последних двадцати лет, раскрыло перспективу создания термодинамических основ теории внешних воздействий на жидкие и затвердевающие металлы как нового раздела в теории литейных и металлургических процессов.

Концепция этого направления была кратко доложена и опубликована в Трудах пятого съезда литейщиков России [2,4], а отдельные ее положения в центральных журналах и достаточно полно в монографии [27].

Целью настоящей работы является краткое изложение одного из разделов указанной выше концепции. Это определение и математическое моделирование термодинамических характеристик процессов релаксации и диссипации внешней энергии на начальной стадии кристаллизации металлов с внешним воздействием на затвердевающий расплав.

Известно, что различные физические методы воздействия на некоторый объем жидкого и кристаллизующегося металла сопровождаются отклонением такой термодинамической системы от состояния равновесия. Следовательно, методически целесообразно рассмотрение процессов передачи и преобразования одних видов энергии в другие с позиций термодинамики необратимых процессов [5].

Неравновесные процессы внешнего воздействия на указанную выше систему сопровождаются явлениями релаксации и диссипации внешней энергии в кристаллизующемся расплаве.

Анализ данных энергетических явлений проводился путем исследования оригинальной термодинамической функции – энергии Гиббса, обеспечивающей устойчивое протекание начальной стадии процесса кристаллизации некоторого объема расплава при внешнем воздействии на затвердевающий металл. Подробный вывод этой универсальной характеристики данной системы приведен автором в работе [6] и обобщен для различных видов кристаллизации [7].

В настоящей работе рассмотрены производные от нее функции: обобщенная термодинамическая сила, энтропия начальной стадии кристаллизации с внешним воздействием и ее производство (диссипативная функция), при протекании в системе неравновесного затвердевания, а также составляющие соотношения Онзагера для начала неравновесной кристаллизации.

Определение и исследование параметров соотношения Онзагера производилось с учетом их размерности и сопрягаемости термодинамических потоков обобщенным термодинамическим силам, а также с применением уравнения Гиббса.

Внешнее воздействие на жидкий и кристаллизующийся металл сопровождается процессом релаксации – пространственным перераспределением внешней энергии от ее источника в пределах объема системы (расплава).

В результате, происходит отклонение параметров состояния расплава от равновесия, в частности, переохлаждение расплава, что должно отразиться на ходе процесса кристаллизации металла. Известно, что тепловые явления в жидкости обусловлены наличием некоторого силового взаимодействия между частицами расплавленного металла в отличие от идеального газа [8].

Следовательно, перераспределение внешней энергии в расплаве сопровождается изменением силового взаимодействия между частицами затвердевающего металла, как жидкой фазы, так и зародышей твердой фазы.

Процесс релаксации внешней энергии рассмотрен с точки зрения термодинамики и определен как переход системы из неравновесного в равновесное состояние. При отклонении такой системы, под влиянием внешнего воздействия, от равновесия в ней,

согласно принципу Ле-Шателье, возникают обобщенные термодинамические силы, способствующие возвращению системы в равновесное состояние [8, 9].

В случае незначительных отклонений системы от равновесия возможно применение линейной неравновесной термодинамики, т.е. имеет место линейная зависимость термодинамической силы X_j и потока J_j вида

$$J_i = L_{ij} \cdot X_j,$$

где L_{ij} – коэффициент пропорциональности, а суммирование предполагается по дважды встречающемуся индексу. Это выражение является соотношением Онзагера для неравновесного процесса. Оно содержит силовую характеристику релаксации внешней энергии в расплаве.

Известно, что термодинамическую силу можно записать как производную параметра состояния α_j при нарушении равновесия системы от термодинамического потенциала U в форме равенства

$$X_j = \partial U / \partial \alpha_j,$$

тогда поток параметра α_j выражается зависимостью

$$J_i = \partial \alpha_i / \partial t$$

и является обобщенной скоростью этого параметра.

Если в качестве термодинамического потенциала использовать значение термодинамического потенциала Гиббса (G_e) внешней энергии, обеспечивающей устойчивую кристаллизацию некоторого объема расплава, а в качестве параметра состояния системы – размер (радиус) зародыша твердой фазы сферической формы (r), то соотношение Онзагера для частицы твердой фазы запишется в виде

$$\partial r / \partial t = L \cdot \partial G_e / \partial r,$$

где $\partial G_e / \partial r = X_e$ – обобщенная термодинамическая сила внешнего воздействия, вызывающая релаксацию в системе, а $\partial r / \partial t = J_e$ – линейная скорость роста твердой фазы, представляющая обобщенную скорость изменения размера зародыша твердой фазы.

Выражение производной внешней энергии впервые получено автором в работе [12]. Оно соответствует указанной выше термодинамической силе и представлена равенством:

$$\partial G_e / \partial r = -4\pi \sigma^2 T_0 / (L \Delta T), \quad (1)$$

где σ – межфазная энергия на границе раздела жидкой и твердой фаз, Дж/м²; T_0 и ΔT – температура кристаллизации и переохлаждение, К; L – теплота кристаллизации, Дж/м³.

После преобразования равенства (1) с учетом величины критического равновесного радиуса $r_p = 2\sigma T_0 / (L \Delta T)$ получено выражение термодинамической силы вида:

$$X_e = -l \cdot \sigma,$$

где $l = 2\pi r_p$ – длина окружности зародыша твердой фазы критической величины.

Если обобщить последнее соотношение на процесс роста объемной частицы, то по аналогии с обобщенными силами для других процессов, можно записать термодинамическую силу внешнего воздействия через градиент поверхностного натяжения [10]:

$$X_e = -\Sigma \text{grad } \sigma, \quad (2)$$

где Σ – площадь поверхности частицы твердой фазы, м².

Следовательно, внешняя термодинамическая сила направлена в сторону уменьшения поверхностного натяжения и способствует снижению межфазной поверхностной энергии, уменьшая в итоге критический размер радиуса зародыша твердой фазы. В результате, повышаются скорости зарождения и роста кристаллов, происходят изменения структуры зерна отливки.

В соответствии с уравнением Гиббса [11] имеем:

$$\text{grad } \sigma = -\Gamma \text{grad } \mu = (\Gamma RT / c) (dc / dx),$$

где μ – химический потенциал зародыша, Дж/моль; Γ – адсорбционный коэффициент Гиббса, моль/м²; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); T – температура на границе раздела фаз, К; c – концентрация жидкой фазы на межфазной границе, %;

x – расстояние от межфазной границы кристалл-расплав, м.

В результате, с учетом выражения (2) обобщенную термодинамическую силу внешнего воздействия можно представить в виде равенства

$$X_c = -\Sigma(\Gamma RT/c) (dc/dx). \quad (3)$$

Данное соотношение свидетельствует о влиянии внешнего воздействия на комплекс физико-химических свойств затвердевающего металла. Это адсорбция избыточной концентрации частиц жидкой фазы на поверхности формирующегося в расплаве зародыша твердой фазы; температура границы раздела фаз, т.е. фактически температура фронта кристаллизации; концентрация жидкого компонента на границе раздела фаз и изменение этой концентрации по мере удаления от межфазной границы.

Если учесть зависимость скорости (V) движения фронта кристаллизации, приведенной в [1]

$$V = (D/c) (dc/dx),$$

где D – коэффициент диффузии в жидкой фазе, м²/с, тогда становится очевидной возможность управления скоростью движения фронта кристаллизации путем изменения внешней термодинамической силы как меры воздействия различных физических полей на затвердевающий металл.

Таким образом, получены в аналитической форме оригинальные зависимости обобщенной термодинамической силы внешнего воздействия от физико-химических свойств на границе раздела кристалл-расплав. Приведенный выше комплекс свойств характеризует следующие важные процессы на межфазной поверхности при кристаллизации металлов. Однако, развернутый анализ этих явлений является предметом отдельных исследований автора, приводится в библиографии и выходит за рамки данной статьи, поэтому ограничились лишь краткими, но важными замечаниями по рассматриваемой проблеме.

Во-первых, внешнее воздействие способствует снижению межфазной поверхностной энергии, что приводит к понижению критических размеров частиц и повышению устойчивости их роста в затвердевающем металле. Значит, процесс релаксации внешней энергии состоит в пространственном ее перераспределении между формирующимися в объеме расплава дозародышами твердой фазы. Энергия внешнего воздействия расходуется на образование межфазной поверхности, т.е. появление в расплаве дополнительных зародышей к уже имеющимся частицам новой фазы и устойчивый рост центров кристаллизации за счет снижения поверхностного натяжения на границе зародыш-расплав [12].

Во-вторых, в результате внешнего воздействия возможно увеличение адсорбции частиц жидкой фазы на растущих зародышах твердой фазы, что может привести к некоторому ослаблению скорости роста кристаллов и формированию структуры с мелким зерном [13].

В-третьих, энергия внешнего воздействия влияет на теплоперенос на границе раздела фаз через температуру – T . В результате, процесс кристаллизации начинается при более высокой температуре, чем равновесная температура T_0 [14].

В-четвертых, внешняя энергия изменяет как величину концентрации жидкой фазы на границе раздела фаз (фронте кристаллизации), так и градиент этой концентрации (dc/dx) по мере удаления от межфазной границы. Обобщенная термодинамическая сила внешнего воздействия стремится снизить концентрацию расплава на поверхности

растущего кристалла и градиент концентрации при удалении от границы раздела фаз. В результате, при формировании твердой фазы ее частицы будут иметь более равномерные свойства от центра зерна к его периферии, что в объеме отливки может привести к снижению различных видов ликвации и отмечалось в работах [15,16].

Таким образом, в процессе релаксации внешней энергии в затвердевающем металле изменяется тепломассоперенос на межфазной границе кристалл-расплав. Движущей силой пространственного перераспределения внешней энергии в объеме кристаллизующегося расплава является обобщенная термодинамическая сила внешнего воздействия, которая влияет на комплекс физико-химических свойств, определяющих процессы тепломассопереноса при затвердевании металлов и сплавов.

Регулируя расход внешней энергии, можно управлять процессом формирования твердой фазы, выделяющейся из расплава, изменяя характеристики тепломассопереноса на границе раздела твердой и жидкой фаз. Рекомендации теоретического исследования энергетических процессов при внешнем воздействии на кристаллизацию металлов и сплавов используются для разработки технологий металлургических и литейных процессов получения слитков и отливок с заданным уровнем структурных параметров и свойств заготовок, удовлетворяющих требованиям потребителя [17,18].

Рассмотрим с позиций неравновесной термодинамики явление диссипации внешней энергии в затвердевающем расплаве.

Этот феномен можно определить как временное преобразование внешней энергии в другие ее виды, обычно в тепловую энергию, выделяющуюся в жидком и кристаллизующемся металле. Некоторые исследователи фиксировали это явление в экспериментах. Они наблюдали увеличение температуры фазового перехода при внешнем воздействии на кристаллизацию металлов [19].

Формализация процесса диссипации была осуществлена еще Рэлеем с помощью введения диссипативной функции (Φ), которую представляют в виде [20]:

$$\Phi = \sum_i X_i \partial \alpha_i / \partial t.$$

Применительно к диссипации энергии внешнего воздействия в затвердевающем расплаве (Φ_e) это выражение можно упростить к виду скалярного произведения векторов обобщенной термодинамической силы \mathbf{X}_e и обобщенной скорости $\mathbf{J}_e = \partial r / \partial t$

$$\Phi_e = \mathbf{X}_e \cdot \mathbf{J}_e.$$

Запишем данное равенство согласно определению скалярного произведения векторов и получим развернутое выражение диссипативной функции

$$\Phi_e = |\mathbf{X}_e| \cdot |\mathbf{J}_e| \cdot \cos \alpha, \quad (4)$$

где $|\mathbf{X}_e|$, $|\mathbf{J}_e|$ - модули обобщенных термодинамической силы и скорости, $\cos \alpha$ - тригонометрическая функция угла α между векторами \mathbf{X}_e и \mathbf{J}_e .

Анализ последнего соотношения показал, что эффективное временное преобразование энергии внешнего воздействия в тепловую, выделяющуюся в расплаве, происходит при совпадении или близости друг к другу по направлению векторов внешней термодинамической силы и скорости роста зародышей твердой фазы.

Поскольку термодинамическая сила направлена в сторону снижения межфазной энергии на границе расплав-кристалл, то следует ожидать в этом же направлении более эффективной скорости роста зародышей, как при гомогенном, так и гетерогенном механизме кристаллизации, где центрами твердой фазы могут быть подложки, всегда имеющиеся в расплаве [1,27].

Последнее положение объясняет, явление, обнаруженное в работах автора [21, 22] по влиянию направления вектора вибровозмущающей силы на структуру затвердевающего расплава.

В этом случае происходит более эффективное временное преобразование внешней энергии в тепловую энергию, поглощаемую расплавом, обеспечивается устойчивый рост твердой фазы за счет формирования локальных областей дозародышей (горячих группировок атомов), которые образуют структуру кристаллической решетки, выделяя при этом избыточное тепло процесса диссипации внешней энергии [23].

Тепло диссипации, суммируясь с теплотой кристаллизации, выделяющейся внутри системы (расплава) как и в процессе обычного затвердевания (без воздействия), увеличивают интенсивность теплового движения частиц расплава, т.е. температуру фазового перехода.

На наш взгляд, необходимо обратить внимание на возможность более детального представления выражения диссипативной функции (4) с учетом соотношения обобщенной термодинамической силы (3) к виду:

$$\Phi_e = -\sum (GRT/c) (dc/dx) (dr/dt) \cos \alpha, \quad (5)$$

где $X_e = -\sum(GRT/c) (dc/dx)$ – обобщенная термодинамическая сила; $J_e = dr/dt$ – обобщенная скорость, равная линейной скорости роста кристаллов при внешнем воздействии на затвердевающий металл.

Если в последнем выражении выполняется приближенное равенство

$$dx \approx dr \cdot \cos \alpha, \quad (6)$$

то диссипативная функция легко преобразуется к виду аналогичному выражению, характеризующему процесс релаксации внешней энергии, но относительно времени:

$$\Phi_e \approx -\sum (GRT/c) \cdot (dc/dt).$$

Данное равенство устанавливает взаимосвязь диссипативной функции внешнего воздействия и процессов тепломассопереноса на границе раздела фаз кристаллизующегося металла.

Анализ формализованных соотношений, характеризующих процессы пространственной релаксации и временной диссипации энергии внешнего воздействия в затвердевающем металле показал:

Во-первых, практическую идентичность данных выражений.

Во-вторых, возможность управлять единым комплексом важных физико-химических свойств жидкого и кристаллизующегося расплава как в пространстве, охватываемом объемом литейной формы, так и во времени протекания в указанном объеме процессов формирования структуры литого металла под влиянием энергетического воздействия.

В-третьих, перспективность применения методики неравновесной термодинамики к исследованию энергетических процессов внешнего воздействия на жидкий и затвердевающий металл.

В заключении рассмотрим как параметры процессов релаксации и диссипации энергии внешнего воздействия отражают неравновесность пространственного распределения и временного преобразования внешней энергии в затвердевающем расплаве.

Известно, что функция диссипации и в том числе диссипативная функция энергии внешнего воздействия, определяет производство энтропии (dS_e/dt), при внешнем воздействии на процесс кристаллизации металлов [9]:

$$dS_e/dt = \Phi_e.$$

Согласно неравновесной термодинамике в стационарном состоянии производство энтропии минимально, а в равновесии оно обращается в ноль [5]. Энтропия в равновесном состоянии максимальна, следовательно, при удалении системы от равновесия ее энтропия должна уменьшаться.

Внешнее воздействие на кристаллизующийся металл способствует возникновению в расплаве упорядоченных структур (дозародышей, кластеров) [1,2,9]. Эти процессы являются следствием снижения энтропии внешнего воздействия и расплава в целом, что

уменьшает беспорядок в системе путем формирования частиц твердой фазы в жидком металле.

В результате внешнего воздействия, в расплаве возникает поток (J_e), ослабляющий влияние этого воздействия. Данное положение соответствует принципу Ле-Шателье в линейной термодинамике необратимых процессов [20].

В итоге внешнего воздействия расплав переходит за более короткий период времени в твердое состояние, которое характеризуется минимальным рассеиванием (диссипацией) энергии по сравнению с жидким состоянием металла.

Данное положение находится в соответствии с вариационным принципом термодинамики необратимых процессов, которое Онзагер назвал принципом наименьшего рассеивания энергии [20].

Следовательно, параметры процессов релаксации и диссипации в особенности отражают явную неравновесность процессов начального этапа кристаллизации с внешним воздействием на расплав [24,25,26].

В заключении, следует отметить, что выявленные в настоящем исследовании, обобщенная термодинамическая сила и сопряженный ей поток, определяющий скорость роста твердой фазы, т.е. массоперенос в кристаллизующемся расплаве, при внешнем воздействии, изменяются в соответствии с важными принципами неравновесной термодинамики. Это свидетельствует о правильности методики исследования и достоверности результатов работы, что позволило установить новые закономерности и теоретически обосновать известные экспериментальные факты влияния физических методов воздействия на кристаллизацию металлов и сплавов [27].

Список литературы:

1. Ефимов В.А., Эльдарханов А.С. Физические методы воздействия на процессы затвердевания сплавов. - М.: Металлургия, 1995. -272с.
2. Балакин Ю.А., Гладков М.И., Савченко Е.Г. Теоретические основы внешних воздействий на жидкие и затвердевающие металлы // Труды пятого съезда литейщиков России. - М: Радуница, 2001, С. 9-12.
3. Баландин Г.Ф. Формирование кристаллического строения отливок.-М.: Машиностроение, 1973. - 228с.
4. Балакин Ю.А., Гладков М.И., Чалый Р.М. Кинетика зародышеобразования при внешнем воздействии на кристаллизующийся металл // Труды пятого съезда литейщиков России. - М: Радуница, 2001, С. 12-14.
5. Вейник А.И. Термодинамика необратимых процессов. – Минск: Наука и техника, 1966.- 380 с.
6. Гладков М.И., Балакин Ю.А., Гончаревич И.Ф. Термодинамический анализ условий зарождения и роста кристаллов при виброобработке металлов // Изв. высш. учеб. завед. Черная металлургия, 1989, № 9, С. 27-29.
7. Балакин Ю.А., Гладков М.И. Термодинамика внешнего воздействия на процессы гомогенной и гетерогенной кристаллизации металлов // Изв. высш. учеб. завед. Черная металлургия, 2001, №3, С. 57-60.
8. Мещеряков А.С., Улыбин С.А. Термодинамика. Феноменологическая термомеханика. - М.: Химия, 1994.-352с.
9. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов /Пер. с англ. – М.: Иностранная литература, 1960.-127с.
10. Васильев В.А. Физико-химические основы литейного производства. - М.: Изд-во МГТУ, 1994.-320с.
11. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. - М.: Наука, 1982.- 584с.
12. Балакин Ю.А. Разработка технологии обработки литейных инструментальных сталей вибрацией и модифицированием с целью повышения качества отливок: Автореф... дис. канд. техн. наук. - М., 1995.- 16 с.

13. Балакин Ю.А., Гладков М.И. Влияние вибрации на межфазные процессы при кристаллизации металлов // Тез. докл. Международной науч.-практ. конф. "Прогрессивные литейные технологии". - М.: МГИСиС, 2000, С. 159-160.
14. Балакин Ю.А., Гладков М.И. Моделирование теплообмена при кристаллизации металлов с внешним воздействием. // Тез. докл. 5-го Российск. семинара "Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов", Курган, 2000, С. 76-77.
15. Балакин Ю.А., Гладков М.И. Критерии эффективности внешнего воздействия на кристаллизацию металлов //Литейное производство, 2001, №12, С. 18-19.
16. Балакин Ю.А., Гладков М.И. Фундаментальный физический критерий внешних энергозатрат на кристаллизацию металлов // Литейщик России, 2002, № 2, С. 18.
17. Закономерности формирования структуры слитков алюминиевых сплавов при ультразвуковой обработке кристаллизующегося расплава / В.И. Добаткин, Г.И. Эскин, С.И. Боровикова и др. – В кн.: Обработка легких жаропрочных сплавов. - М.: Наука, 1976.- С.151-162.
18. Абрамов О.В., Хорбенко И.Г., Швевла Ш. Ультразвуковая обработка. М. Машиностроение, 1984.- 280 с.
19. Сутырин Г.В, Акулиничев Е.В., Белосельский В.С. Влияние вибрации низкой частоты на кристаллизацию сплавов / Литейное производство.- 1973. -№2.- С. 39.
20. Базаров И. П. Термодинамика: Учеб. Для вузов. – 4-е изд. - М.: Высшая школа, 1991. – 376 с.
21. Патент РФ № 2087251 от 20.08.97.
22. Балакин Ю.А., Гладков М.И. Виброобработка жидкого металла // Литейное производство. - 2000, № 12, С. 7-8.
23. Балакин Ю.А., Гладков М.И. Обобщенный механизм влияния различных внешних воздействий на процесс кристаллизации отливок и слитков //Тезисы I Междунар. Конф. "Генезис, теория и технология литых материалов", Владимир, 2002, С. 126-127.
24. Балакин Ю.А., Гладков М.И. Кинетика кристаллизации расплава при виброобработке металлов // Тез. докл. Международной науч.- практ. конф. "Прогрессивные литейные технологии".- М.: МГИСиС, 2000, С. 156-157.
25. Балакин Ю.А., Гладков М.И. Основное уравнение термодинамики процесса кристаллизации с внешним воздействием на затвердевающий металл // Изв. высш. учеб. завед. Черная металлургия, 2002, № 5, С. 8-10.
26. Балакин Ю.А., Гладков М.И. Применение неравновесной термо-динамики для развития теории и практики литейных процессов //Тез. докл. Второй всероссийск. конф. "Необратимые процессы в природе и технике". - М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003, С.78-80.
27. Балакин Ю.А. Теоретические основы внешних воздействий на процесс кристаллизации металлов. – М.: Изд-во «Буки Веди», 2014. – 168 с.