

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ / TECHNICAL SCIENCE

УДК 621.017

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПАРАМЕТРЫ КЛАСТЕРОВ РАСПЛАВА С ПОЗИЦИЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

THE INFLUENCE OF EXTERNAL FACTORS ON PARAMETERS OF THE CLUSTERS OF THE MELT FROM THE STANDPOINT OF NONEQUILIBRIUM THERMODYNAMICS

©Балакин Ю. А.

канд. техн. наук

Московский государственный университет технологий и управления им. К. Г. Разумовского

г. Москва, Россия

ur.balakin@mail.ru

©Balakin Yu.

PhD

Razumovskiy Moscow State University of Technologies and Management

Moscow, Russia

ur.balakin@mail.ru

Аннотация. В работе применен метод неравновесной термодинамики. Получены формулы для расчета параметров кластеров в перегретом расплаве. Проведено сравнение теоретических и известных значений параметров и получена их удовлетворительная сходимость.

Проанализировано влияние внешних воздействий на структуру расплава при его кристаллизации.

Abstract. The paper applies the method of non-equilibrium thermodynamics. The formulas are obtained for calculation of parameters of clusters in the superheated melt. The comparison of theoretical and known values of parameters and obtained their satisfactory convergence.

Analyzed the impact of external influences on the structure of the melt during its crystallization.

Ключевые слова: расплав, неравновесная термодинамика, кластер, параметры, внешнее воздействие, структура.

Keywords: melt, non-equilibrium thermodynamics, cluster parameters, external influence, structure.

Проблема повышения качества литого металла тесно связана с разработкой наукоемких технологий в металлургии и литейном производстве. Научной основой этих технологий являются исследования в области теории металлургических и литейных процессов. Однако общая теория жидкого состояния до настоящего времени не разработана, поэтому изучение жидкого металла, в частности, таких элементарных структур расплава как кластеры, их параметров, несомненно, актуально как для развития теории, так и для применения теории в практике [1].

Целью настоящей работы является применение метода неравновесной термодинамики в области исследования кластеров в расплавах металлов, расчета некоторых их параметров, а также влияние внешних воздействий (ВнВ) на процесс кристаллизации металлов и сплавов.

Известно, что кластер в расплаве представляет собой динамическое структурное образование [2]. В этой связи, особенно при анализе ВнВ на кинетику образования зародышей твердой фазы в затвердевающем расплаве, целесообразно применять неравновесную термодинамику. Одним из феноменологических методов, используемых в этой науке, является поиск соотношений скорости изменения произвольного параметра состояния системы α_i вблизи равновесного состояния и функции неравновесного состояния системы ϕ , отличающейся из-за влияния ВнВ от обычного равновесного вида этой функции состояния [3]. Следовательно, имеет место равенство:

$$\partial \alpha_i / \partial t = K \phi (\alpha_i, X_i), \quad (1)$$

где $\partial \alpha_i / \partial t$ — скорость изменения данного параметра состояния; K — коэффициент пропорциональности, определяемый с учетом физики интерпретируемого моделью процесса и размерности параметров уравнения модели; $\phi (\alpha_i, X_i)$ — функция неравновесного состояния, зависящая от параметра α_i и обобщенной термодинамической силы X_i .

В настоящей работе, в качестве параметра состояния выбран размер (радиус — r_n) частицы твердой фазы, формирующейся в расплаве в неравновесных условиях кристаллизации металла. Характеристической функцией неравновесного состояния системы, состоящей из некоторого объема кристаллизующегося расплава, удобно выбрать свободную энергию Гиббса (G_n), или ее производную. Выражение модели (1) можно записать дифференциальным уравнением:

$$\partial r_n / \partial t = 8\pi D / r_n [1 + (a-1) r_n / r_p], \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; $a = E / (G_{\text{ж}} - G_{\text{т}})$ — безразмерный энергетический коэффициент, характеризуемый отношением удельной объемной внешней энергии (E) и разности удельных объемных энергий Гиббса жидкого ($G_{\text{ж}}$) и твердого ($G_{\text{т}}$) металла; r_p — критический равновесный радиус зародыша твердой фазы, м .

Рассмотрен частный случай решения уравнения модели при обычной кристаллизации. В этом случае энергетический коэффициент (a) в уравнении (2) модели обращается в нуль. Проведено упрощение функций решения модели разложением их в ряд до квадратичных членов и с учетом размера зародыша

($r_n \ll r_p$) в период метастабильности частиц твердой фазы в расплаве. В результате получена приближенная зависимость размера метастабильного зародыша твердой фазы, формирующегося в расплаве из кластера, от частоты его тепловых колебаний вида:

$$r_n \approx 4 \sqrt{\pi D / \tau}, \quad (3)$$

где τ — частота тепловых колебаний кластера, обратная длительности метастабильного роста частицы в расплаве до образования центра кристаллизации. Такое кинетическое уравнение характерно для процесса внутренней массопередачи (диффузии).

Для определения выражения времени существования или «жизни» кластера рассмотрено моделирование времени плавления отдельной примесной частицы в перегретом расплаве.

Процесс плавления частицы, находящейся в расплаве, сопровождается изменением во времени t ее размера r_n . Скорость этого процесса $\left(\frac{\partial r_n}{\partial t}\right)$ при небольшом отклонении системы от равновесия станет линейно зависимой от производной характеристической функции G_n^T по r_n , т. е. имеет место равенство:

$$\frac{\partial r_n}{\partial t} = L \frac{\partial G_n^T}{\partial r_n}, \quad (4)$$

где r_n — неравновесный радиус сферической дезактивируемой частицы в расплаве, м; L — коэффициент пропорциональности. Определив его вид по размерности и с учетом величин, входящих в параметры процесса, получено выражение математической модели времени расплавления, т. е. «жизни» кластера в расплаве. Эта сложная формула из-за ограниченного формата статьи не приводится.

Проведены расчеты таких важных параметров кластера как его размер и время «жизни» для металлов, составляющих основы распространенных в литейном производстве сплавов. Величины коэффициентов диффузии и частоты тепловых колебаний кластеров взяты из монографии [3].

Результаты расчетов приведены в нижеследующей таблице. Проведен анализ табличных данных. Он показал, что металлы с различной кристаллической решеткой в твердом состоянии имеют в жидком состоянии кластеры с размерами, которые можно рассчитать по формуле (3). Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с данными указанной выше монографии, кроме цинка, где большая погрешность, вероятно, связана с неточностью исходных данных по коэффициенту диффузии или частоте тепловых колебаний.

Результаты расчетов времени существования, «жизни» кластера до расплавления при перегреве расплава и его выдержке по модели (4) находятся в пределах 10^{-7} – 10^{-8} с и также удовлетворительно согласуются с известными литературными данными.

Таблица

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ КЛАСТЕРОВ В РАСПЛАВАХ МЕТАЛЛОВ

Металлы	Коэффициент диффузии, $D \times 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$ теорет./эксперим.	Время «жизни», $t \times 10^8, \text{ с}$	Частота тепловых колебаний, $\tau \times 10^{10}, \text{ Гц}$	Размер, $r_n, \text{ нм}$	
				теорет./эксперим.	расчет/относит. погрешность, %
Железо	1,1/1,6	5,1	4,26	1,14/1,37	1,80/37
Никель	1,7/1,9	6,7	5,60	1,23/1,30	1,32/7
Алюминий	1,9/2,5	8,4	2,60	1,92/2,20	2,05/6
Медь	1,5/1,7	—	5,50	1,17/1,24	1,48/21
Цинк	1,4/1,9	—	0,85	2,88/3,35	1,04/177
Свинец	0,5/0,8	—	0,79	1,78/2,25	2,62/32

Анализ влияния ВнВ на кристаллизацию металла показал, что размер частицы твердой фазы, рассчитанный при условии ВнВ на расплав по выражению, полученному из модели (2), будет меньше по сравнению с аналогичной величиной при обычной кристаллизации, если

значение коэффициента VnB , входящего в решение модели, $K_B < 1$. В этом случае для устойчивого зарождения и роста в расплаве зародышей твердой фазы с размерами меньше критического равновесного и образования в результате затвердевания мелкозернистой структуры литого металла величина энергетического коэффициента (α) также не должна превышать единицы. В противном случае более вероятным будет образование в итоге кристаллизации структуры с крупным зерном.

Список литературы:

1. Балакин Ю. А. Теоретические основы внешних воздействий на процесс кристаллизации металлов. М.: Буки Веди, 2014. 148 с.
2. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 250 с.
3. Ершов Г. С., Поздняк Л. А. Микронеоднородность металлов и сплавов. М.: Metallurgia, 1985. 214 с.

References:

1. Balakin Yu. A. Teoreticheskie osnovy vneshnikh vozeistvii na protsess kristallizatsii metallov [Theoretical basis of external influences on the metal crystallization process]. Moscow, Buki Vedi, 2014, 148 p.
2. Glensdorf P., Prigozhin I. Termodinamicheskaya teoriya struktury, ustoichivosti i fluktuatsii [Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations]. Moscow, Mir, 1973, 250 p.
3. Ershov G. S., Pozdnyak L. A. Mikroneodnorodnost' metallov i splavov [Microinhomogeneity metals and alloys]. Moscow, Metallurgiya, 1985, 214 p.

Работа поступила в редакцию
19.02.2016 г.

Принята к публикации
24.02.2016 г.