

УДК 669.017

Ю.А. Балакин¹, М.И. Гладков², С.Л. Захаров³, Х.Б. Юнусов⁴¹ФГБОУ, Московский государственный университет технологий и управления (МГУТУ) им. К.Г. Разумовского.²ФГБОУ, Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ).³РХТУ им. Д.И. Менделеева.⁴Московский государственный областной университет.**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА
ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА НАЧАЛЬНУЮ СТАДИЮ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ**

Аннотация: Рассмотрены результаты анализа начала процесса кристаллизации небольшой отливки при внешнем воздействии на затвердевающий металл с позиций неравновесной термодинамики. Обсуждается проблема механизма влияния внешних воздействий на ход процесса кристаллизации с помощью характеристических функций энергии Гиббса и энтропии. Выявлено минимальное производство энтропии и поведение такой термодинамической системы в отличие от изолированной, в равновесие не остается, а проходит это состояние, как точку бифуркации, и снова отклоняется от равновесия после завершения фазового перехода в отливке.

Ключевые слова: кристаллизация, металл, внешнее воздействие, неравновесная термодинамика, энтропия, производство энтропии.

Yu. Balakin¹, M. Gladkov², S. Zaharov³, Kh. Yunusov⁴¹Moscow State University of Technologies and Management named after K.G. Razumovskiy.²Moscow State University of Mechanical engineering³D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia⁴Moscow State Regional University**THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE MECHANISM
OF EXTERNAL IMPACTS ON AN INITIAL STAGE
OF CRYSTALLIZATION OF METALS**

Abstract: Results of the analysis of the beginning of process of crystallization of small casting at external impact on the hardening metal from positions of nonequilibrium thermodynamics are considered. The problem of the mecha-

nism of influence of external impacts on the course of process of crystallization by means of characteristic functions of energy of Gibbs and entropy is discussed. The minimum production of entropy and behavior of such thermodynamic system unlike isolated is revealed, in balance doesn't remain, and takes place this state as a bifurcation point, and again deviates balance after completion of phase transition in casting.

Keywords: crystallization, metal, external influence, nonequilibrium thermodynamics, entropy, production of entropy.

Проблеме изучения механизма различных физико-химических внешних воздействий (в дальнейшем ВнВ) на процесс кристаллизации металлов и сплавов уделяется постоянное внимание, как в теоретических, так и в экспериментальных работах второй половины прошлого века [5].

Обобщение теоретических данных с результатами, полученными экспериментальным путем в изучении металлургических и литейных процессов стало возможно на основе дальнейшего изучения авторами систем с неравновесной термодинамикой и комплексных методов, в частности, структурных аналогий понятий различных естественных наук.

С этой целью авторами впервые определены и изучены основные термодинамические функции: энергия Гиббса и энтропия, а также их производные, обеспечивающие устойчивое протекание процесса ВнВ на локальный объем затвердевающего металла.

Под влиянием энергии ВнВ система становится открытой, поэтому для нее справедливы закономерности неравновесной термодинамики, позволяющей детально и углубленно исследовать эволюцию системы в пространстве литейной формы и во времени процесса затвердевания металла [6].

Получено оригинальное выражение производства энтропии процесса ВнВ на начальной стадии кристаллизацию небольшой отливки вида:

$$dS_e/dt = S_e^m (((3\Delta F_s / (F_s^p \Delta T)) (dT / dt) + \Delta M_s / (\Delta M_s^p t)),$$

где $S_e^m = -16 \pi \sigma^3 T_0^2 / (L^2 \Delta T^3)$ - энтропия, необходимая для устойчивой кристаллизации некоторого объема расплава в зародыш твердой фазы, т.е. переходу этой метастабильной группировки атомов из дозародыша в центр кристаллизации, Дж/К; $F_s^p = 2 \pi r_p \sigma$ - термодинамическая сила, действующая на длине окружности, ограничивающей поверхность равновесного зародыша критического радиуса r_p , а σ - межфазная поверхностная энергия, Н/м; $\Delta F_s = \sigma \Delta l_s$ - изменение термодинамической силы, воздействующей на приращение длины (Δl_s) межфазной поверхности N зародышей твердой фазы в объеме затвердевающей отливки, H .

Здесь величина $\Delta l_s = 2 \pi \Delta r N$, м, а $\Delta r = r_p - r_n$ - разность размеров зародышей твердой фазы кристаллизующихся в равновесных и неравновесных условиях соответственно, м; dT/dt - скорость изменения температуры, К; ΔM_s и ΔM_s^p - изменение моментов импульса термодинамических сил ΔF_s и ΔF_s^p на длине Δr - межфазной границы, Дж·с; t - время, с.

Известно, что если частицы системы получают дополнительные моменты импульса, то энтропия такой системы уменьшается. Следовательно, система отклоняется от равновесного состояния и становится неравновесной под влиянием энергии ВнВ.

Следует заметить, что энтропия S_e^m имеет знак минус, являясь по определению Шредингера, мерой упорядоченности системы. Значит, в систему устремляется поток отрицательной энтропии, эквивалентной потоку энергии притяжения частиц (аттрактивной энергии). Это приводит к возникновению в системе энергетических флуктуаций и формированию дополнительных, к уже имеющимся в расплаве, структур ближнего порядка, способных к росту в центры новой твердой фазы [8].

Продолжая анализ выражения производства энтропии внешней энергии, следует заметить, что поток отрицательной энтропии будет влиять на скорость охлаждения отливки через отношение $3\Delta F_s/(F_s^p \Delta T)$, определяемое соотношением термодинамических сил или длин межфазных поверхностей, которое изменяется под влиянием энергии ВнВ и переохлаждения расплава. Коэффициент 3 здесь не случаен, а указывает на то, что взаимодействие на границе раздела фаз идет по закону обратных квадратов, т.е. носит электрический характер. Этот вывод соответствует характеру Ван-дер-ваальсовых сил, действующих в расплаве, действительно имеющих электрическую природу.

Необходимо обратить внимание на размерность выражения в скобке, стоящее после энтропии S_e^m и соответствующее частоте $[c^{-1}] = [\Gamma c]$. Следовательно, энтропия внешней энергии изменяется во времени с частотой, задаваемой источником этой энергии. Значит, частицы расплава получают переменные во времени импульсы термодинамической силы на межфазной поверхности, т.е. в металле отливки развивается колебательный процесс передачи внешней энергии от источника в объем расплава – диссипации и релаксации внешней энергии. Кроме этого переменные импульсы термодинамической силы способствуют такой ориентации атомов металла при их приближении к кластеру, чтобы достройка его координационных сфер до зародыша происходила с наименьшей затратой внешней энергии на фазовый переход из жидкого в твердое состояние. Эти процессы были констатированы в работах Ю. Самойловича и М. Лейкиса [4,7].

Таким образом, выявлена логическая связь возникающего в системе, потока отрицательной энтропии внешней энергии с моментом импульса и под влиянием аттрактивной энергии изменения состояния частиц расплава между ними с формированием в расплаве дополнительных флукту-

аций энергии и плотности, а из них структур ближнего и дальнего порядков.

Получена формула для определения производства энтропии внутри системы (dS_i/dt). С этой целью преобразовано выражение прироста количества теплоты, выделяющегося в отливке, на основе известного уравнения теплового баланса небольшой затвердевающей отливки в форме Н.Г. Гиршовича [3].

Влияние изменения производства энтропии системы на процесс неравновесной кристаллизации отливки изучено по ходу температурной кривой при охлаждении металла по известным стадиям процесса кристаллизации: зарождения и роста кристаллов в формовке.

В целом, анализ производства энтропии на разных стадиях кристаллизации небольшой отливки показал, что такая термодинамическая система приходит в равновесие через СНС (стационарное неравновесное состояние) при этом производство энтропии минимально. Поведение системы объясняется закономерностями открытых систем, и равновесие нарушается, по достижению точки бифуркации отклоняется от равновесия после окончания фазового перехода в отливке.

Изучены области резких скачков температуры в отрицательную сторону рассматриваемой системы. Найдено выражение энтропии системы, по структуре аналогичное классическому определению Л. Больцмана в форме М. Планка [2]. На основе найденного выражения рассчитаны значения минимальной энтропии системы, как энергии достаточной ассоциатам атомов расплавов, на примере железа и меди, для увеличения своей поверхности фазового перехода. Таким образом, поверхность дозародыша возрастает до величины, а энергия – до уровня достаточного для перехода такой частицей потенциального барьера и выделения из расплава как центра кристаллизации [1].

Выявлена связь процесса диссипации энергии ВнВ с возникновением в расплаве термодинамической силы и влияние этой силы на процесс внутрикластерной диффузии в расплаве, проводящий к формированию из кластеров зародышей твердой фазы, устойчивых к росту по механизму внутренней диффузии в пористое тело формирующегося из кластера зародыша твердой фазы.

Результаты работы позволяют уточнить механизм начальной стадии ВнВ на кристаллизацию металла и перейти к разработке технологических рекомендаций по улучшению качества отливок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балакин Ю.А., Гладков М.И., Исследование кристаллизации отливки с внешним воздействием на затвердевающий металл мето-

- дом неравновесной термодинамики (Часть 2)// Электротехнология, 2009, № 4, С.36-41.
2. Василевский А.С. Курс теоретической физики. Термодинамика и статистическая физика: учеб. пособие для вузов - М.: Дрофа, 2006.-240 с.
 3. Гиршович Н.Г., Нехендзи Ю.А. Об основных закономерностях реальной кристаллизации // Труды первого совещания по литейным свойствам сплавов «Литейные свойства сплавов». Часть 1. - Изд-во: Наукова думка, Киев, 1968. С.31-44
 4. Ефимов В.А., Эльдарханов А.С. Физические методы воздействия на процессы затвердевания сплавов. – М.: Металлургия, 1995. – 272 с.
 5. Лякишев Н.П. Развитие черной металлургии в XXI веке. Тез. докл. Международного конгресса "Металлургия - стратегические направления развития в XXI веке". Неделя металлов, М., 2003, С. 39-40.
 6. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов: Пер. с англ. - М.: Мир, 1960. - 352 с.
 7. Самойлович Ю.А. Формирование слитка. – М.: Металлургия, 1977. – 160 с.
 8. Шредингер Э. Что такое частная жизнь с точки зрения физики. – М.: Атомиздат, 1972. – 74 с.