Локально-неравновесные тепловые свойства кристаллизующегося расплава

О.Н.Шабловский
Гомельский государственный технический университет, Гомель, Беларусь
e-mail: shabl@gstu.gomel.by

Введение. Некоторые современные способы получения твердых материалов характеризуются большими скоростями кристаллизации. Это относится, в частности, к металлическим системам при кристаллизации из глубоко переохлажденного расплава. Теоретический анализ таких процессов требует учета локально-неравновесных явлений тепло- и массопереноса и структурообразования в метастабильных или удаленных от равновесия системах [1]. В данной работе рассматриваются следующие теплофизические аспекты проблемы высокоскоростной кристаллизации: 1) производство энтропии на фазовой границе (ФГ); 2) появление в переохлажденном кристаллизующемся расплаве областей с явно выраженными неравновесными тепловыми свойствами. Релаксационная модель Максвелла переноса тепла в неподвижной среде состоит из уравнения для теплового потока и уравнения баланса энергии:

$$\boldsymbol{q} + \gamma \frac{\partial \boldsymbol{q}}{\partial t} = -\lambda gradT\,,\ \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + div\boldsymbol{q} = q_\upsilon\,, \qquad (1)$$

где t – время, T – температура, $\boldsymbol{q}(q_1, q_2, q_3)$ - вектор удельного теплового потока, $c(T) = \rho c_p$ - объемная теплоемкость, $\rho \equiv const$ - плотность, $\lambda(T)$ - коэффициент теплопроводности, $\gamma(T)$ - время релаксации теплового потока, $q_\upsilon(T)$ - мощность внутренних источников тепла. Вопросы обоснования уравнений (1) и современное состояние их исследований изложены в [2, 3].

Производство энтропии на ФГ. Пусть $q_\upsilon \equiv 0$. Плотность локально-неравновесной энтропии S и локально-неравновесная температура θ определяются формулами [4]:

$$S(u,q) = S_{eq} - \frac{\gamma \boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{q}}{2\lambda T^2}\,,\ u = \int_0^T c(T)dT\,,\ \frac{1}{\theta} = \frac{1}{T} + \alpha(T)\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{q}\,,\ grad\theta \cong gradT\,,$$

где $S_{eq}(u)$ - плотность локально-равновесной энтропии; функция $\alpha(T) > 0$ вычисляется методами молекулярно-кинетической теории.

Отсюда выводим уравнение для изменения плотности энтропии во времени:

$$\frac{\partial}{\partial t}(S - A\boldsymbol{q}^2 - 2D) + div\left[\boldsymbol{q}\left(\frac{1}{T} - 2B\right)\right] = \boldsymbol{q}^2\left(\frac{1}{\lambda T^2} + \frac{2A}{\gamma}\right),$$

$$\alpha = \alpha[T(u)],\ \frac{dA}{du} = \alpha,\ \frac{dB}{du} = A\frac{\lambda}{c\gamma},\ \frac{dD}{du} = B(u).$$

ФГ кристаллизации моделируем поверхностью сильного разрыва $f_j(x, y, z, t) = 0$. Условия динамической совместности на скачке получаем из интегрального закона сохранения энергии и из дивергентных уравнений для $\boldsymbol{q}$ и S, записанных в интегральной форме:

$$N\{u\} = \{q_n\} + Q,\ \{V\}\boldsymbol{n} = N\{\boldsymbol{q}\}, Q = L(N + \gamma_* dN/dt),\ V = \int_0^T \frac{\lambda}{\gamma} dT,$$

$$N\{S - A\boldsymbol{q}^2 - 2D\} = \left\{q_n\left(\frac{1}{T} - 2B\right)\right\} + \omega, \qquad (2)$$

где $\boldsymbol{n}$ – единичный вектор нормали к поверхности разрыва, $\boldsymbol{N} = N\boldsymbol{n}$ - скорость перемещения поверхности $f_j = 0$, L – теплота фазового перехода единицы объема вещества; ω - производство энтропии на ФГ; фигурные скобки – символ скачка: $\{F\} = F_j - F_*$; индексами $*$, j отмечены значения функций справа (расплав) и слева (твердая фаза) от сильного разрыва. При $\gamma \to 0$ имеем равновесный фазовый переход: $T_* = T_j$, $\omega = 0$. Условие необратимости теплового процесса на неравновесной ФГ состоит в том, что $\omega > 0$. Кроме того, должен выполняться принцип максимальности производства энтропии [5]. Условия существования термодинамически допустимых ФГ кристаллизации рассмотрены в [3].

Неклассические свойства теплового поля расплава. На основе системы (1) изучаем одномерный процесс; x – декартова координата. Согласно классической модели теплопроводности Фурье, имеем $q = -\lambda \partial T/\partial x = -a(u)g$; $a = \lambda / c$, $g = \partial u/\partial x$. Это означает, как известно, что: 1) векторы $\boldsymbol{q}$ и $gradT$ направлены противоположно друг другу или, что то же, 2) $K = \partial q/\partial g < 0$. При кристаллизации переохлажденного расплава доминирующим фактором влияния является большой градиент температуры вблизи ФГ. По этой причине релаксирующее тепловое поле расплава может обладать неклассическими свойствами.

Рассмотрим модельный пример, когда переохлаждение расплава обеспечивается объемным стоком энергии $q_\upsilon = Q_0 T^{1+n_2} < 0$. Теплофизические свойства жидкой фазы такие: $\lambda = \lambda_0 T^{n_1}$, $c = c_0 T^{n_2}$, $\gamma \equiv const$; $n_1 = 1 + 2n_2$; $\lambda_0, c_0, Q_0 - const$. Для этого варианта получено точное локальное по x решение уравнений (1). Анализ структуры температурной неоднородности дал следующие результаты. В произвольной фиксированной точке (x^1, t^1) зависимость теплового потока $q(x^1, t^1) \equiv q^1 = k\upsilon^1$ от градиента температуры g_0 имеет вид многочлена третьей степени:

$$\upsilon^1 = \upsilon_1 + 2a_1 g_0 \left(\frac{F_0}{1-n_0} + \frac{f_0}{2-n_0} \right) + \frac{4a_1^2 g_0^3}{(1-n_0)(2-n_0)(3-2n_0)}; \qquad (3)$$

$$Q_0 = \frac{c_0(2-n_0)}{\gamma m_2(n_0-3)},\ n_0 = 3-n,\ n = \frac{1}{\gamma k} = \frac{c_0/Q_0}{[\gamma m_2 + (c_0/Q_0)]}.$$

Здесь $\gamma k(3-n_0) = 1$, $a_0 c_0^2 = \lambda_0 m_2$, $m_2 = 1 + n_2$, $a_1 = a_0/(2\gamma k^2)$, причем физический смысл имеют два случая: $n_0 < 1$ либо $n_0 > 3$. Константы F_0, f_0, υ_1 характеризуют начальное $(t = 0)$ тепловое поле. Функция $q^1(g_0)$ имеет при $g_0 = 0$ точку перегиба; если $g_0 < 0$, то выпуклость обращена вверх, если $g_0 > 0$, то выпуклость обращена вниз, см.формулу (3) При малых градиентах температуры $(|g_0| << 1)$ в окрестности значения $g_0 = 0$ наклон $K^1 = dq^1/dg_0$ зависит от параметров теплового поля F_0, f_0. В переохлажденном расплаве при больших градиентах температуры $(g_0^2 >> 1)$ значительное влияние оказывает параметр n_0 стока энергии:

$$K^1 \cong 12a_1^2 g_0^2/[\gamma(1-n_0)(2-n_0)(3-n_0)(3-2n_0)] > 0.$$

Вариант 1: функция $q^1(g_0)$ монотонная, не имеет экстремумов, и ее наклон $K^1 > 0$ соответствует неклассической ситуации. Кроме того, при $\upsilon_1 > 0$ и $\upsilon_1 < 0$ на плоскости (g_0, q^1) во втором и четвертом квадрантах имеются конечные участки линий $q^1(g_0)$, на которых $\boldsymbol{q}$ и $gradT$ противоположны друг другу, а на остальных полубесконечных отрезках этих линий векторы $\boldsymbol{q}$ и $gradT$ одного направления (неклассическая ситуация). При $\upsilon_1 = 0$ упомянутые конечные участки отсутствуют, процесс полностью неклассический.

Вариант 2: если $(2n_0 - 3)[F_0(2 - n_0) + f_0(1 - n_0)] > 0$, то связь теплового потока с градиентом температуры немонотонная, функция $q^1(g_0)$ имеет две точки экстремума. При $g_0 = g_0^{(1)} < 0$ существует максимум, при $g_0 = g_0^{(2)} > 0$ - минимум. Независимо от знака υ_1 имеем $K^1 > 0$ при $g_0 < g_0^{(1)}$ и $g_0 > g_0^{(2)}$. В промежутке между экстремумами, при $g_0 \in (g_0^{(1)}, g_0^{(2)})$ имеем либо $K^1 < 0$ либо конечные участки, где $K^1 < 0$ и $K^1 > 0$. Тогда один или два «классических» участка примыкают к «переходному» участку, на котором один из классических признаков ($K^1 < 0$ либо $q^1 g_0 < 0$) не выполняется. Возможен «переходный» случай, когда слева от $g_0^{(1)}$ и справа от $g_0^{(2)}$ имеем $q^1 g_0 < 0$, но $K^1 > 0$. Отметим весьма выразительный случай $\upsilon_1 = 0$. При сравнительно небольших градиентах температуры, когда $g_0 \in (g_0^{(1)}, g_0^{(2)})$, имеем классическую ситуацию. По мере роста $|g_0|$ видим отклонения от классического режима: векторы $\boldsymbol{q}$ и $gradT$ противоположны, но $K^1 > 0$. Наконец, при $g_0 < g_0^{(3)} < g_0^{(1)} < 0$ и $g_0 > g_0^{(4)} > g_0^{(2)} > 0$ наблюдаем полностью неклассическую структуру теплового поля: $K^1 > 0$, $q^1 g_0 > 0$. Здесь $q^1(g_0^{(3)}) = q^1(g_0^{(4)}) = 0$. Это означает, что между «классической» и «неклассической» областями расположена переходная область значений $|gradT|$, в которой $K^1 > 0$, хотя $\boldsymbol{q}$ и $gradT$ здесь направлены одинаково.

Заключение. Получена формула (2) производства энтропии на неравновесном фронте кристаллизации. Установлено, что при достаточно больших градиентах температуры в зоне расплава, примыкающей к ФГ, наблюдается неклассическая ситуация: векторы $\boldsymbol{q}$ и $gradT$ направлены в одну сторону. Эффект проявления «классичности» и «неклассичности» не зависит от направления $gradT$.

[1] P.K.Galenko, V.A.Zhuravlev, Physics of dendrites: computational experiments, Singapore, World Scientific (1994).
[2] С.Л.Соболев, УФН **167**, 1095(1997).
[3] О.Н.Шабловский, Релаксационный теплоперенос в нелинейных средах, ГГТУ имени П.О.Сухого, Гомель (2003).
[4] D.Jou, D.Pavon, Phys.Rev.A**44**, 6496(1991).
[5] Г.Циглер, Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механики сплошной среды, Мир, Москва (1966).