

УДК 541.64:539.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ОБРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

© 2008 г. J.-M. Haudin, J. Smirnova, L. Silva, B. Monasse, J.-L. Chenot

Centre de Mise en Forme des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, UMR CNRS 7635, BP 207
F-06904 Sophia Antipolis, France

Основной задачей настоящей статьи является введение модели кристаллизации в трехмерное программное обеспечение, предназначенное для термомеханического описания процесса литья из расплава. Из уравнения Колмогорова–Аврами–Эванс для кинетики в целом и дополнительных предположений о нуклеации выводится система дифференциальных уравнений для равновесной кристаллизации, которая обобщается на случай индуцирования процесса кристаллизации течением. Описываются эксперименты, проведенные для идентификации основных параметров кинетики кристаллизации. Значения этих параметров оптимизируются с использованием обратного метода генетического алгоритма. Для проверки справедливости теоретических предположений и точности предлагаемых методов описания экспериментальных данных кривые, описывающие эволюцию должны закристаллизованного образца и числа сферолитов, сравниваются с экспериментальными данными. В заключение модель кристаллизации встраивается в код программы Rem3D®. Приводятся результаты некоторых типичных расчетов.

ВВЕДЕНИЕ

Структурные изменения становятся все более и более важным фактором при переработке полимеров с точки зрения достижения конечных свойств материала (механических, оптических и других). Среди влияющих на процесс факторов кристаллизация играет важнейшую роль. Как правило, кристаллизация протекает при наложении сложных и неоднородных механических (течение, давление), температурных (скорость охлаждения, градиент температуры) и геометрических (контакт с перерабатывающим оборудованием) условий. В частности, это имеет место для литья под давлением, которое будет рассмотрено в данной работе. Численное моделирование является полезным подходом для понимания и предсказания перечисленных взаимосвязанных явлений. Оно помогает как при описании кристаллизации во время переработки материала в изделие, так и в предсказании морфологии и свойств конечного изделия.

Многие работы были посвящены учету кристаллизации в термомеханических моделях процесса литья под давлением (для краткого обзора см. работу [1]). Уравнения сохранения (массы, мо-

мента и энергии) в приближении смазочного слоя сначала решались методом конечных разностей для упрощенной геометрии течения (одно- или двумерной). Затем появилось моделирование методом конечных элементов, двумерное или в рамках приближения Hele-Shaw. До сих пор существуют лишь несколько работ, касающихся использования уравнений кинетики кристаллизации в трехмерных расчетах [1–3], не требующих никаких дополнительных геометрических и кинематических предположений.

Кристаллизация полимера состоит в последовательных процессах нуклеации и роста. Она начинается с появления (нуклеации) и развития аморфно-кристаллических образований (сферолитов), растущих во всевозможных направлениях до тех пор, пока они не начнут мешать развитию друг друга. В общих чертах кинетика кристаллизации может быть описана объемной (или поверхностной в двухмерном случае) долей материала $\alpha(t)$, перешедшей во вновь образованные элементы морфологии (сфера в трехмерном случае, диски в двухмерном) в каждый момент времени t .

Большинство работ, имеющих дело с введением общего кинетического закона кристаллизации в модели переработки полимеров, основываются на теории Колмогорова–Аврами–Эванс [4–8].

E-mail: jean-marc.haudin@ensmp.fr (Jean-Mark Haudin).

Для учета неизотермичности процесса часто используют добавочные упрощающие предположения, позволяющие получить аналитические выражения и тем самым облегчающие определение физических параметров. На первом месте стоит упомянуть популярную модель Nakamura [9], которая выводится из упрощенной формы уравнения Аврами и широко используется для описания процессов литья [1]. Расчеты других авторов базируются на подходе Ozawa [10], распространенному Billon с соавторами [11] на переменную скорость охлаждения. Во избежание необязательных упрощений современная тенденция состоит в рассмотрении общего уравнения Колмогорова–Аврами–Эванс в его исходном виде [12] или после математических преобразований [13, 14].

Кинетический закон должен учитывать влияние течения. Кристаллизация может происходить как после течения, так и во время него. Течение ускоряет все кинетические явления (нуклеацию, рост) и меняет получившуюся морфологию от сферолитной к цилиндрической (структуре типа “шиш–кебаб”) [15]. Ускорение кинетики кристаллизации в целом обычно приписывают ускорению нуклеации. Последние модели рассматривают два упомянутых выше вида морфологии [16]. В других моделях изменение морфологии отражено путем варьирования экспоненты в уравнении Колмогорова–Аврами–Эванс [12].

Цель данной работы – представление общего подхода, принятого нашей лабораторией для разработки программ трехмерных расчетов (Rem3D®), предназначенных для моделирования литья под давлением с учетом кристаллизации. Для получения более детальной информации читатель может обратиться к специальным публикациям [1–3, 14]. Исходя из уравнения Колмогорова–Аврами–Эванс и дополнительных предположений, касающихся нуклеации, сначала выводится общая система дифференциальных уравнений для равновесной кристаллизации (как изотермической, так и неизотермической). Далее теория модифицируется путем учета влияния течения (ускорение нуклеации, изменения в морфологии). Затем описываются эксперименты, проведенные для идентификации основных параметров кристаллизации. Значения этих параметров оптимизируются с использованием обратного метода генетического алгоритма. В завершении модель кристаллизации “вводится” в код программы

Rem3D® и приводятся результаты некоторых типичных расчетов.

ОБЩИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Уравнение Колмогорова–Аврами–Эванс

Теория Колмогорова–Аврами–Эванс [4–8] выражает объем закристаллизованного материала $\alpha(t)$ обыкновенным дифференциальным уравнением

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = (1 - \alpha(t)) \frac{d\tilde{\alpha}(t)}{dt} \quad (1)$$

Согласно терминологии Avrami [5–7], $\tilde{\alpha}(t)$ – доля закристаллизованного материала, которая вычисляется без учета столкновения растущих областей и включает в себя “фантомные” сферолиты, возникающие при нуклеации в уже затвердевших зонах. Для сфер с радиальной скоростью роста $G(t)$ параметр $\tilde{\alpha}(t)$ дается выражением

$$\tilde{\alpha}(t) = \frac{4\pi}{3} \int_0^t \left[\int_{\tau}^t G(u) du \right]^3 \frac{d\tilde{N}_a(\tau)}{d\tau} d\tau, \quad (2)$$

где $d\tilde{N}_a(t)/dt$ – общая скорость нуклеации. Это есть сумма объемов сфер, образовавшихся с начала отсчета до момента времени t , поделенная на полный объем образца. Величина $\frac{4\pi}{3} \left[\int_{\tau}^t G(u) du \right]^3$ – объем сферы, росшей от момента времени τ до момента времени t , и $d\tilde{N}_a(\tau)$ – число сфер, зародившихся в единице объема в промежутке от τ до $\tau + dt$.

Модель

Аврами предложил следующий механизм нуклеации. В расплавленном материале существуют области, в которых вероятно образование кристаллической фазы. Эти области являются потенциальными ядрами кристаллизации. Они равномерно распределены по расплаву с начальной плотностью (объемной или поверхностной) N_0 . В оригинальной статье Аврами [5] N_0 неявно предполагается константой, и потенциальные ядра нуклеации при фазовом переходе могут только исчезать в двух процессах: активации и абсорбции

(“поглощении”). Активированное ядро немедленно становится растущим объектом. Наоборот, абсорбированный зародыш никогда более не активируется. В случае сложной временной предыстории $T(t)$ предположение о постоянстве N_0 становится неверным, потому что при каждой температуре исходная плотность потенциальных зародышей может быть различной, т.е. $N_0 = N_0(T) = N_0(T(t))$. Следовательно, на стадии охлаждения в незакристаллизованном объеме должны быть созданы дополнительные потенциальные ядра нуклеации. Все перечисленные процессы описываются уравнениями [14]

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{dN_a(t)}{dt} - \frac{dN_c(t)}{dt} + \frac{dN_g(t)}{dt} \quad (3a)$$

$$\frac{dN_a(t)}{dt} = q(t)N(t) \quad (3b)$$

$$\frac{dN_c(t)}{dt} = \frac{N(t)}{1-\alpha(t)} \frac{d\alpha(t)}{dt} \quad (3c)$$

$$\frac{dN_g(t)}{dt} = (1-\alpha(t)) \frac{dN_0(T)}{dT} \frac{dT}{dt}, \quad (3d)$$

где $N(t)$, $N_a(t)$, $N_c(t)$, $N_g(t)$ – соответственно плотность потенциальных, активированных, абсорбированных и созданных (охлаждением) ядер в момент времени t ; $q(t)$ – частота активации ядер в момент времени t . Полные значения \tilde{N} , \tilde{N}_a связаны с текущими величинами соотношениями

$$N = (1-\alpha)\tilde{N} \quad (4a)$$

$$\frac{dN_a}{dt} = qN = (1-\alpha)\frac{d\tilde{N}_a}{dt} \quad (4b)$$

Система дифференциальных уравнений

Уравнения, описывающие процесс кристаллизации, преобразуются в нелинейную систему из шести ((5), (6a), (7)–(10)) или семи ((5), (6b), (7)–(11)) дифференциальных уравнений для двух- или трехмерных систем:

$$\frac{dN}{dt} = -N \left(q + \frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dt} \right) + (1-\alpha) \frac{dN_0(T)}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2\pi(1-\alpha)G(F\tilde{N}_a - P) \quad (6a)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 4\pi(1-\alpha)G(F^2N_a - 2FP + Q) \quad (6b)$$

$$\frac{dN_a}{dt} = qN \quad (7)$$

$$\frac{d\tilde{N}_a}{dt} = \frac{qN}{1-\alpha} \quad (8)$$

$$\frac{dF}{dt} = G \quad (9)$$

$$\frac{dP}{dt} = F \frac{qN}{1-\alpha} \quad (10)$$

$$\frac{dQ}{dt} = F^2 \frac{qN}{1-\alpha} \quad (11)$$

Начальные условия при $t = 0$ таковы:

$$\begin{aligned} N(0) &= N_0, \\ \alpha(0) = N_a(0) = \tilde{N}_a(0) = F(0) = P(0) = Q(0) &= 0 \end{aligned} \quad (12)$$

Основные переменные N , α , N_a , \tilde{N}_a и три вспомогательные функции F , P , Q введены для получения системы обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка; F – интегральная функция скорости роста G ; P и Q – первообразные функций, содержащих F и $d\tilde{N}_a/dt$. Модель описывает кристаллизацию с использованием трех параметров: исходной плотности потенциальных зародышей N_0 , частоты их активации q и скорости роста G . В изотермических условиях они постоянны. В случае неизотермических условий они могут быть определены как функции температуры следующим способом:

$$N_0 = N_{00} \exp(-N_{01}(T - T_0)) \quad (13a)$$

$$q = q_0 \exp(-q_1(T - T_0)) \quad (13b)$$

$$G = G_0 \exp(-G_1(T - T_0)) \quad (13c)$$

Система (5)–(11) решались методом Runge–Kutta второго или четвертого порядка [3, 14].

ВЛИЯНИЕ ТЕЧЕНИЯ

Согласно нашей модели, кристаллизация может происходить с образованием сферолитов, структур типа “шиш-кебаб” или обеих структур

одновременно. Доля трансформированного материала выражается как

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\beta}{dt} + \frac{d\kappa}{dt}, \quad (14)$$

где β и κ – объемные доли сферолитов и структур “шиш-кебаб” соответственно.

Формулировка математических соотношений для сферолитной морфологии

Уравнения (1) и (3а) модифицируются так:

$$\frac{d\beta(t)}{dt} = (1 - \alpha(t)) \frac{d\tilde{\beta}(t)}{dt} \quad (15)$$

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{dN_a(t)}{dt} - \frac{dN_c(t)}{dt} + \frac{dN_g(t)}{dt} + \frac{dN_\gamma(t)}{dt} \quad (16)$$

Здесь β и $\tilde{\beta}$ – текущая и полная объемная доли сферолитов соответственно, N_γ – плотность ядер, генерированных течением в двух возможных ситуациях: кристаллизация происходит после или во время него. Если кристаллизацией во время течения можно пренебречь, то N_γ определяется как

$$\frac{dN_\gamma}{dt} = a\dot{\gamma}(A - N_\gamma), \quad (17a)$$

если $a\dot{\gamma}(A - N_\gamma) \geq 0$, и

$$\frac{dN_\gamma}{dt} = 0, \quad (17b)$$

если $a\dot{\gamma}(A - N_\gamma) \leq 0$.

Уравнение (17а) является общей формой для обычно предлагаемого в литературе закона образования дополнительных ядер при течении [12, 16]:

$$\frac{dN_\gamma}{dt} + \frac{1}{\lambda} N_\gamma = f, \quad (17b)$$

где λ – время релаксации, f – функция, учитывающая наличие течения. Здесь в первом приближении A определено как

$$A = A_1 \dot{\gamma}, \quad (18)$$

что соответствует $1/\lambda = a\dot{\gamma}$ и $f = aA_1\dot{\gamma}^2$.

Если кристаллизация происходит во время течения, сдвигу подвергается только расплав, и реальная скорость сдвига $\dot{\gamma}'$ равна

$$\dot{\gamma}' = \dot{\gamma}/(1 - \alpha)^{1/3} \quad (19)$$

Определим \tilde{N}_γ , полную плотность ядер, генерируемых течением во всем объеме, следующим образом:

$$\frac{d\tilde{N}_\gamma}{dt} = a\dot{\gamma}'(A_1\dot{\gamma}' - \tilde{N}_\gamma) \quad (20)$$

Плотность ядер, генерируемых течением в расплаве, тогда равна

$$N_\gamma = (1 - \alpha)\tilde{N}_\gamma \quad (21)$$

Вероятность активации ядер также растет при наличии течения. Полная вероятность представляет собой сумму статической компоненты q_{st} , которая является функцией температуры (см. выше), и динамической компоненты q_{flow} :

$$q = q_{st} + q_{flow} \quad (22)$$

Здесь q_{flow} дается формулой

$$q_{flow} = q_2(1 - \exp(-q_3\dot{\gamma})) \quad (23)$$

В качестве первого приближения предполагается, что коэффициент q_2 является линейной функцией скорости сдвигового течения

$$q_2 = q_{02}\dot{\gamma}, \quad (24)$$

и q_3 – константа.

Наконец, система дифференциальных уравнений (5), (6б), (7)–(11) заменяется новой, которая учитывает влияние течения введением дополнительной переменной N_γ и динамической компонентой частоты активации q_{flow} :

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= -N \left(q + \frac{1}{1 - \alpha} \frac{d\alpha}{dt} \right) + \\ &+ (1 - \alpha) \frac{dN_0(T)}{dT} \frac{dT}{dt} + \frac{dN_\gamma}{dt} \end{aligned} \quad (25)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = 4\pi(1 - \alpha)G(F^2\tilde{N}_a - 2FP + Q) \quad (26)$$

$$\frac{dN_a}{dt} = qN \quad (27)$$

$$\frac{d\tilde{N}_a}{dt} = \frac{qN}{1-\alpha} \quad (28)$$

$$\frac{dF}{dt} = G \quad (29)$$

$$\frac{dP}{dt} = F \frac{qN}{1-\alpha} \quad (30)$$

$$\frac{dQ}{dt} = F^2 \frac{qN}{1-\alpha} \quad (31)$$

Рассматриваются два случая: кристаллизация происходит после течения (32а) или во время него (32б):

$$\frac{dN_\gamma}{dt} = a\dot{\gamma}(A_1\dot{\gamma} - N_\gamma) \quad (32a)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_\gamma}{dt} &= a\dot{\gamma}\left((1-\alpha)^{1/3}A_1\dot{\gamma} - \frac{N_\gamma}{(1-\alpha)^{1/3}}\right) - \\ &- \frac{N_\gamma}{(1-\alpha)}\frac{d\alpha}{dt} \end{aligned} \quad (32b)$$

Начальные условия при $t = 0$ имеют вид

$$\begin{aligned} N(0) &= N_0, \\ \alpha(0) &= N_a(0) = \tilde{N}_a(0) = F(0) = \\ &= P(0) = Q(0) = N_\gamma(0) = 0 \end{aligned} \quad (33)$$

Формулировка математических соотношений для морфологии типа “шиш-кебаб”

Аналогично случаю сферолитной морфологии сначала введем понятия текущего и полного объема закристаллизовавшегося материала – κ и $\tilde{\kappa}$ соответственно. Они связаны соотношением

$$\frac{d\kappa}{dt} = (1-\alpha)\frac{d\tilde{\kappa}}{dt}, \quad (34)$$

где $\alpha(t)$ – полный объем закристаллизовавшегося полимера.

Структуру типа “шиш-кебаб” моделировали цилиндрами бесконечной длины. Таким образом, не учитывается рост в направлении оси цилиндра, и скорость роста H рассматривается только для

радиального направления. Уравнение для баланса числа ядер в ориентированной структуре имеет вид

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{dM_a}{dt} - \frac{dM_c}{dt} + \frac{dM_\gamma}{dt} \quad (35)$$

Здесь M, M_a, M_c, M_γ – плотность потенциальных, активированных, абсорбированных и генерированных (сдвиговым течением) зародышей соответственно. Потенциальные зародыши исчезают вследствие активации и абсорбции, новые генерируются течением.

Таким же образом, как и выше, можно определить систему обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= -M\left(q + \frac{1}{1-\alpha}\frac{d\alpha}{dt}\right) + \\ &+ b\dot{\gamma}\left((1-\alpha)^{1/3}B_1\dot{\gamma} - \frac{M}{(1-\alpha)^{1/3}}\right) - \frac{M}{1-\alpha}\frac{d\alpha}{dt} \end{aligned} \quad (36)$$

$$\frac{d\kappa}{dt} = 2\pi(1-\alpha)H(R\tilde{M}_a - S) \quad (37)$$

$$\frac{dM_a}{dt} = wM \quad (38)$$

$$\frac{d\tilde{M}_a}{dt} = \frac{wM}{1-\alpha} \quad (39)$$

$$\frac{dR}{dt} = H \quad (40)$$

$$\frac{dS}{dt} = R\frac{wM}{1-\alpha} \quad (41)$$

(w – частота активации ядер).

Начальные условия при $t = 0$ имеют вид

$$\begin{aligned} M(0) &= M_0, \\ \kappa(0) &= M_a(0) = \tilde{M}_a(0) = R(0) = S(0) = 0 \end{aligned} \quad (42)$$

Как и F, P и Q, R и S – это вспомогательные функции; R – интегральная функция радиальной скорости роста H ; S – интеграл произведения R и $d\tilde{M}_a/dt$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изотактический ПП марки 3250 MR1 был получен от компании "ATOFINA". Это материал, предназначенный для литья под давлением, имеет следующие молекулярные параметры: $M_n = 4.25 \times 10^4$, $M_w = 2.13 \times 10^5$ и $M_w/M_n = 5$.

Стационарная кристаллизация (отсутствие течения)

Для проверки справедливости представленных выше общих уравнений [17] в двумерном случае использовали условия стационарности. С помощью ультрамикротома из шариков полимера вырезали слои толщиной 5 мкм. Каждый слой помещали на оптическое предметное стекло, расплавляли и затем проводили кристаллизацию в изотермических условиях или при постоянной скорости охлаждения на высокотемпературной стадии. Расплавленный образец выдерживали при 210°C в течение 5 мин, затем охлаждали со скоростью 10 К/мин до температуры кристаллизации при изотермической кристаллизации или при различных скоростях охлаждения до окончания кристаллизации при неизотермической кристаллизации. Температура кристаллизации равнялась 116, 119, 122, 125, 127 или 132°C; скорость охлаждения 1, 3 или 10 К/мин.

Процесс кристаллизации наблюдали в оптическом микроскопе через скрещенные поляризаторы. Результаты получали с помощью программы анализа изображений. Можно было измерять деполяризацию света в каждом изображении и, используя масштабный фактор, получать долю закристаллизовавшегося материала α . На том же изображении можно подсчитывать число центров сферолитов, т.е. число активированных зародышей в зоне наблюдения, и измерить изменение радиуса сферолитов со временем, т.е. скорость радиального роста.

Кристаллизация, инициированная течением

Образцы для экспериментов, в которых исследовали кристаллизацию в условиях наложенного сдвигового течения, вырезали из пленок, подготовленных при высокой температуре (длина 50, ширина 10, толщина ~0.2 мм). Эти эксперименты проводили при постоянной температуре (132°C), продолжительность сдвигового течения 2 с. Для

обеспечения и контроля температурных и механических условий использовали два прибора: модифицированный прибор "Mettler FP52", укомплектованный высокотемпературной ячейкой со скользящей пластиной [18], для скоростей сдвига 2.5, 5 и 10 с^{-1} ; ячейка с двумя пластинами ("Linkam CSS 450") для скорости сдвига 20, 50, 75, 100, 150 с^{-1} ; зона наблюдения расположена в 7.5 мм от центра.

Как упоминалось выше, степень кристаллизации вычисляли из результатов измерений интенсивности деполяризованного света. Также определяли изменение числа сферолитов для скорости сдвига 2.5, 5, 10 и 20 с^{-1} .

ОБРАТНЫЙ МЕТОД ГЕНЕТИЧЕСКОГО АЛГОРИТМА

Обратный метод генетического алгоритма заключается в стохастической оптимизации, основанной на механизме естественного отбора ("теория выживания Дарвина"). Вектор решения представляется в виде особи, которая является двоичной строкой с числом битов, соответствующим числу хромосом. Несколько особей образуют популяцию. Начало отвечает условию случайной популяции, затем каждая особь оценивается с помощью функции оптимизации Q . Новая популяция формируется из лучших особей с использованием трех операторов эволюции: отбора, скрещивания и мутации. Условием остановки может быть число поколений или желаемая точность. В данной работе использовали генетический алгоритм, разработанный Carroll [19]. Схема решения представлена на рис. 1. В самом общем случае вектор решения состоит из 15 оптимизируемых параметров:

$$Z = [N_{00}, N_{01}, q_0, q_1, q_{02}, q_3, G_0, G_1, M_0, w, H, A_1, a, B_1, b] \quad (43)$$

Здесь N_{00}, N_{01} – параметры неизотермической стационарной кристаллизации в сферолитную морфологию; $q_0, q_1, q_{02}, q_3, G_0, G_1$ – параметры индуцированной течением кристаллизации в сферолитную морфологию; $M_0, w, H, A_1, a, B_1, b$ – параметры индуцированной течением кристаллизации в морфологию типа "шиш-кебаб".

Оптимизация основана на экспериментальных наблюдениях доли закристаллизовавшегося рас-

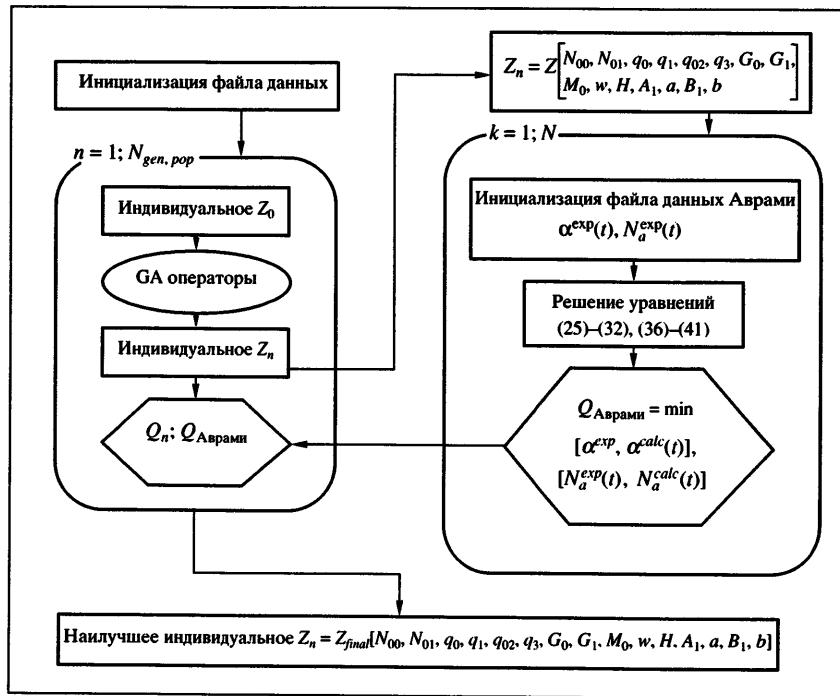


Рис. 1. Схема работы генетического алгоритма.

плыва и числа единиц морфологических структур, созданных в стационарных условиях и при течении. Результаты численных расчетов, полученные решением уравнений (25)–(32) и (36)–(41), сравниваются с экспериментальными данными. Функция оптимизации Q определяется следующим способом:

$$Q_{total} = Q_\alpha + Q_{N_a}, \quad (44)$$

где Q_α и Q_{N_a} – средние квадратические ошибки для доли закристаллизованного полимера и числа сферолитов соответственно:

$$Q_\alpha = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n_{DF}} \left(\sum_{i=1}^n (\Delta \alpha_{ik}^{exp, calc})^2 \right)}{n_{DF}}} \quad (45)$$

$$Q_{N_a} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n_{DF}} \left(\sum_{i=1}^n (\Delta N_{aik}^{exp, calc})^2 \right)}{n_{DF}}} \quad (46)$$

$$(\Delta \alpha_{ik}^{exp, calc})^2 = (\alpha_{ik}^{exp} - \alpha_{ik}^{calc})^2 \quad (47)$$

$$\begin{aligned} & (\Delta N_{aik}^{exp, calc})^2 = \\ & = (N_{aik}^{exp} - N_{aik}^{calc})^2 / \max(N_{aik}^{exp}, N_{aik}^{calc})^2 \end{aligned} \quad (48)$$

α_{ik}^{exp} , α_{ik}^{calc} – экспериментальные и расчетные значения доли закристаллизованного полимера для файла данных k на интервале $n_i[1, n]$; N_{aik}^{exp} , N_{aik}^{calc} – экспериментальные и расчетные значения числа элементов морфологии для файла данных k на интервале $n_i[1, n]$; n – число интервалов и n_{DF} – число файлов данных.

ВВЕДЕНИЕ УРАВНЕНИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПРОГРАММУ ДЛЯ ТРЕХМЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Уравнения модели кристаллизации были введены в Rem3D® – программу трехмерного расчета литья под давлением, разработанную в CEMEF. На рис. 2 показано, на каком этапе вводится кинетика кристаллизации. Подстановка модели равновесной кристаллизации в программное обеспечение для трехмерных расчетов литья под давле-

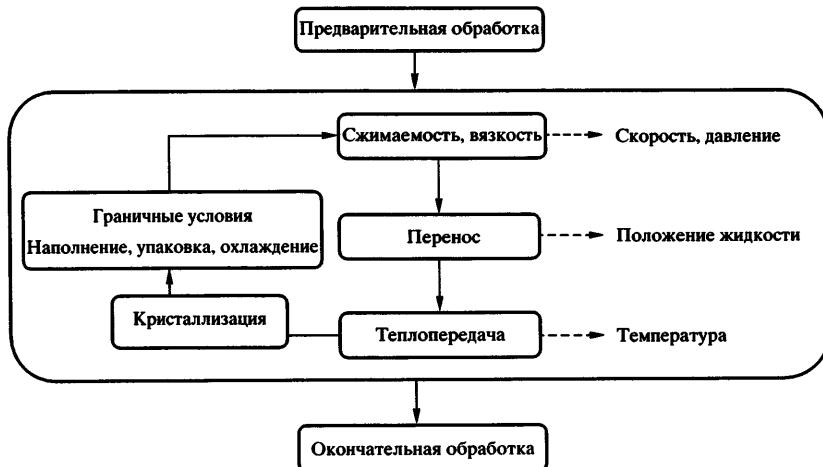


Рис. 2. Схема алгоритма программы Rem3D® и введение в нее уравнений кристаллизации.

нием была рассмотрена в работах [1–3]. Это позволило оценить реальность процесса кристаллизации в сложных условиях формования и проиллюстрировать чувствительность полученных результатов к значениям параметров, найденных обратным методом генетического алгоритма. В данной работе основное внимание уделяется обобщению модели на случай кристаллизации, индуцированной течением.

Кинетика кристаллизации определяется системой нелинейных уравнений

$$\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \mathbf{y} = f(\mathbf{y}, t), \quad (49)$$

где \mathbf{v} – поле скоростей и

$$\mathbf{y} = [N, \beta, N_a, \tilde{N}_a, F, P, Q, M, \kappa, M_a, \tilde{M}_a, R, S] \quad (50)$$

Введение модели равновесной кристаллизации в расчетный алгоритм делает возможным предсказывать кинетику формирования морфологии твердой фазы на любой стадии процесса литья: заливке, уплотнении, охлаждении. При этом учитывается влияние температуры и сдвигового течения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

Стационарная кристаллизация

Для обоснования развивающегося теоретического подхода и обратного метода генетического алгоритма был проведен двумерный эксперимент

по кристаллизации (см. выше и работу [17]). Здесь представлены только наиболее значимые результаты. На рис. 3 показаны описываемые уравнениями (13а)–(13в) зависимости G , N_0 и q от температуры в сравнении со значениями параметров, полученными тремя другими путями: приближенным физическим анализом, т.е. непосредственно из экспериментов [17]; с использованием генетического алгоритма, базируемого на пяти экспериментах на тех же образцах [3]; оптимизацией, основанной на восьми экспериментах на других образцах полимеров [3].

Кинетика кристаллизации в целом и изменение числа кристаллитов могут быть рассчитаны или из приближенного физического анализа, или обратным методом. Эти результаты на рис. 4 и 5 сопоставлены с экспериментальными данными. Как видно, наблюдается хорошее согласие между экспериментом и результатами численного анализа. При этом была продемонстрирована работоспособность генетического алгоритма.

Индукционная кристаллизация с образованием сферолитной морфологии

Эксперименты позволяют получить dN_γ/dt как функцию времени для разных скоростей сдвига (рис. 6). Тем же способом находится зависимость частоты активации от скорости сдвига. Из этих данных и результатов, полученных при стационарных условиях, можно определить набор параметров A_1 , a , q_{02} , q_3 для индуцированной течением кристаллизации и N_{00} , q_0 , G_0 для стационарной кристаллизации в изотермических условиях.

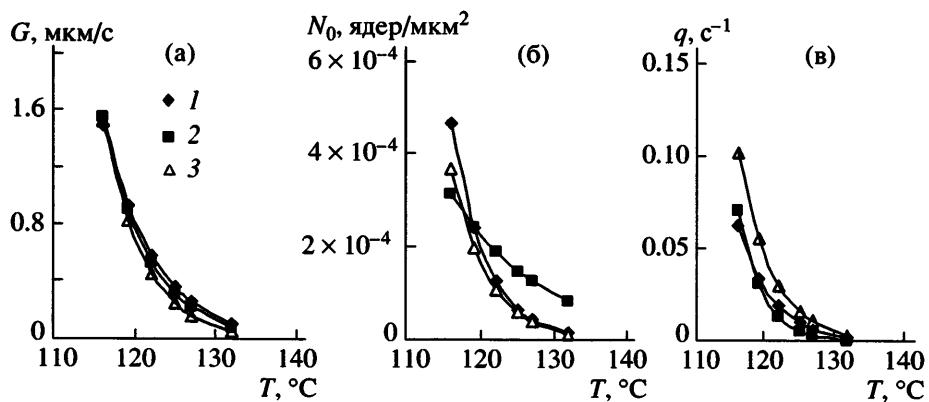


Рис. 3. Температурные зависимости скорости нуклеации (а) и параметров роста, N_0 (б) и q (в), полученные методами генетического алгоритма GA_exp_5 (1) и GA_exp_8 (2), и приближенным физическим анализом APA (3).

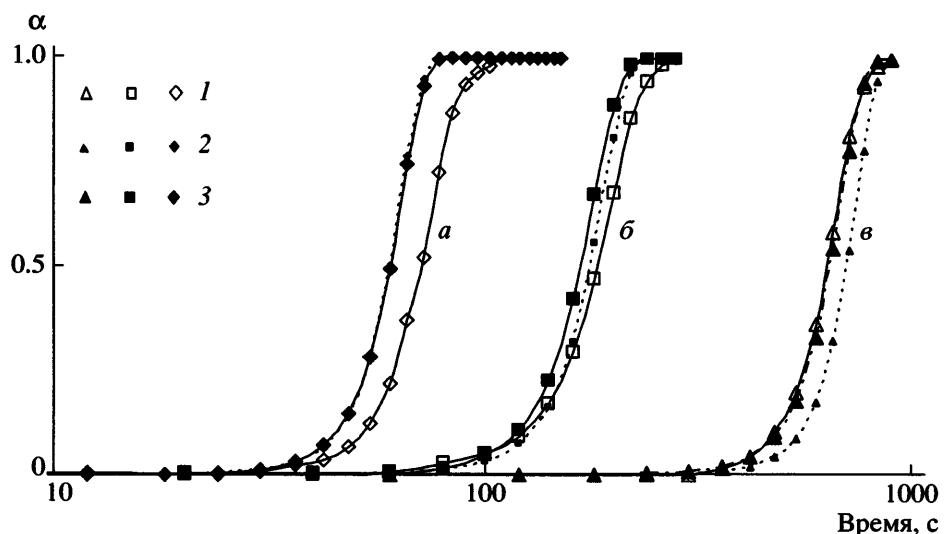


Рис. 4. Сравнение эволюции кристаллизовавшейся на поверхности доли полимера α , полученные из эксперимента (1), приближенного физического анализа (2) и метода генетического алгоритма (3) для случая GA_exp_5. Скорость охлаждения 10 (а), 3 (б) и 1 град/мин (в).

Затем вычисляли и сравнивали с экспериментом долю закристаллизованного материала и число сферолитов (рис. 7, 8). Что касается содержания трансформированного полимера (рис. 7), то лучшее согласие с экспериментом наблюдается для высоких скоростей сдвига, когда мало полное время кристаллизации. Среднеквадратичная ошибка не превосходила 12%; для скорости 5 c^{-1} она равнялась 6.71%. Это позволяет сделать вывод, что модель способна предсказывать общую кинетику кристаллизации при течении с достаточной точностью. Согласие между вычисленным и найденным экспериментально числом сфе-

ролитов менее удовлетворительно – средняя квадратичная ошибка достигает 25%.

Индукционная течением кристаллизация, приводящая к одновременному образованию сферолитной морфологии и морфологии вида “шиши-кебаб”

Определение параметров такой совместной морфологии является сложной задачей по нескольким причинам: двойная кинетика проявляется при высоких скоростях сдвига, для которых количественные данные для совместной эволюции сферолитной и ориентированной структур недоступны; модель двойной кристаллизации

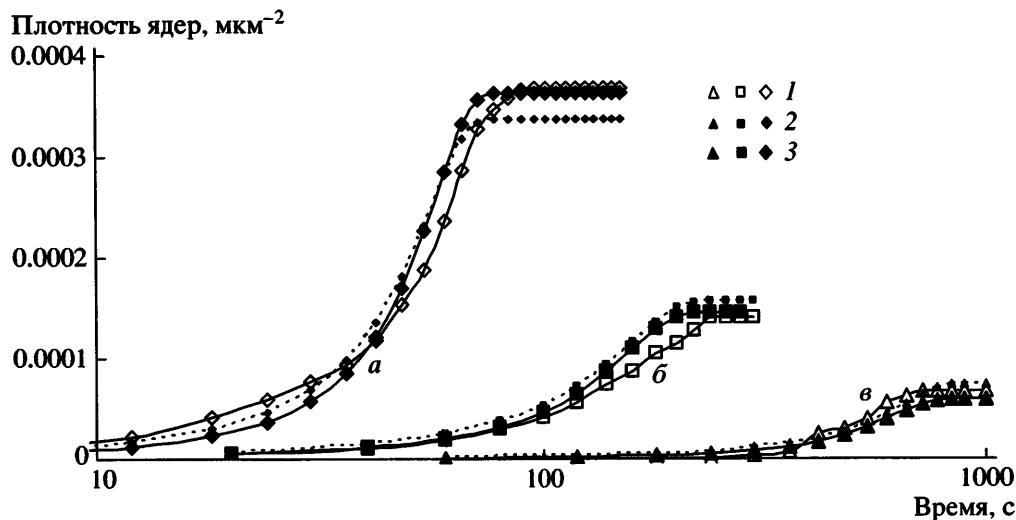


Рис. 5. Сравнение эволюции числа сферолитов на единицу площади, полученных из эксперимента (1), приближенного физического анализа (2) и методом генетического алгоритма (3) для случая GA_exp_5. Скорость охлаждения 10 (а), 3 (б) и 1 град/мин (в).

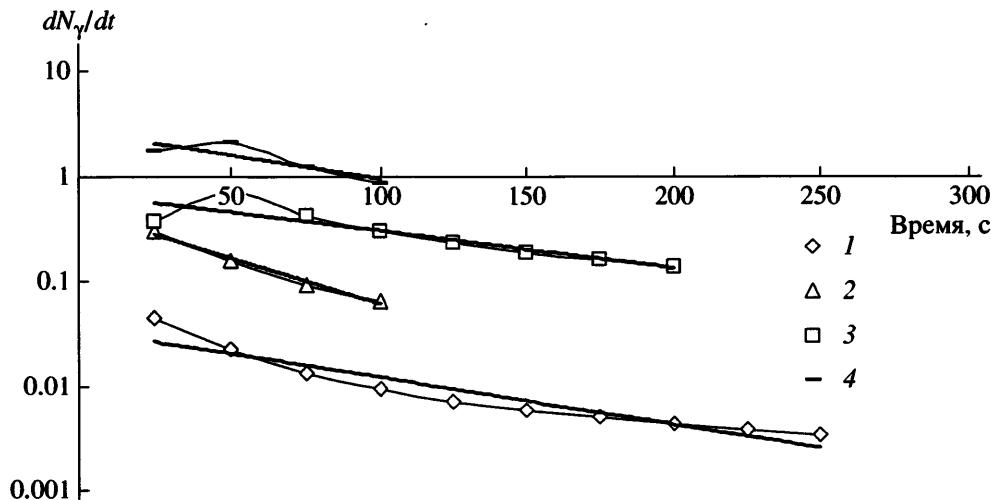


Рис. 6. Скорость образования ядер, генерированных течением, как функция времени для скорости сдвига 2.5 (1), 5 (2), 10 (3) и 20 с⁻¹ (4).

требует определения по меньшей мере еще четырех дополнительных параметров: w , H , B_1 , b .

Приблизительные параметры индуцированной течением двухфазной кристаллизации были определены из трех экспериментов при скоростях сдвига 75, 100 и 150 с⁻¹. Оптимизация базировалась только на анализе эволюции полного объема закристаллизованного полимера α (уравнение (14)). Параметры, характеризующие стационарную кристаллизацию (N_{00} , q_0 , G_0) и кристаллизацию в сферолитную морфологию (A_1 , a ,

q_{02} , q_3), брали из предыдущего анализа, так что приходилось оптимизировать только четыре параметра (w , H , B_1 , b), характеризующих ориентированную структуру.

На рис. 9 представлены численные и экспериментальные результаты по эволюции доли трансформированного материала для разных скоростей сдвига. Прежде всего отметим, что в эксперименте превращение происходит быстрее, чем рассчитанное. Это можно объяснить тем, что не учитывалось влияние течения на частоту актива-

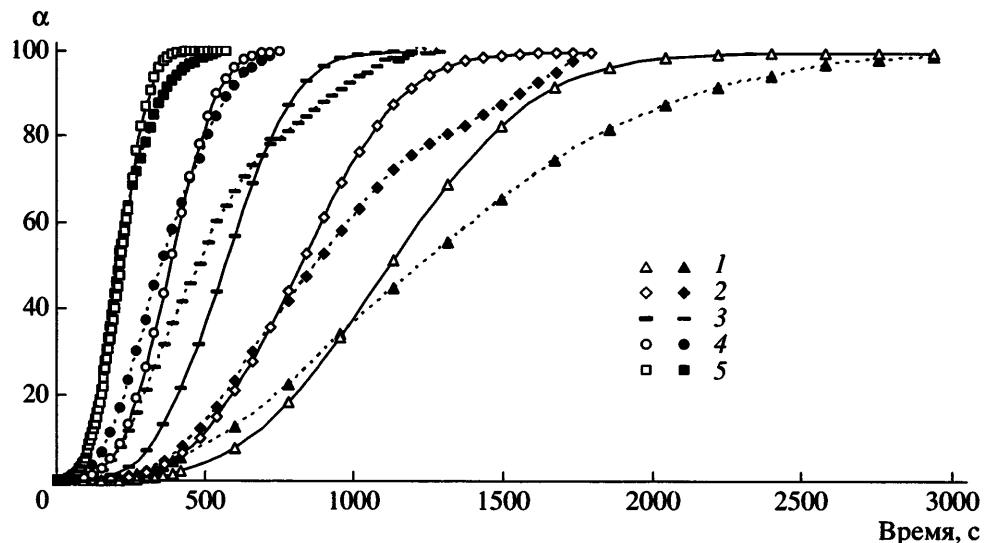


Рис. 7. Экспериментальные (штриховые кривые) и численные (сплошные) оценки закристаллизованной доли полимера α для скорости сдвига 2.5 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4) и 50 с⁻¹ (5).

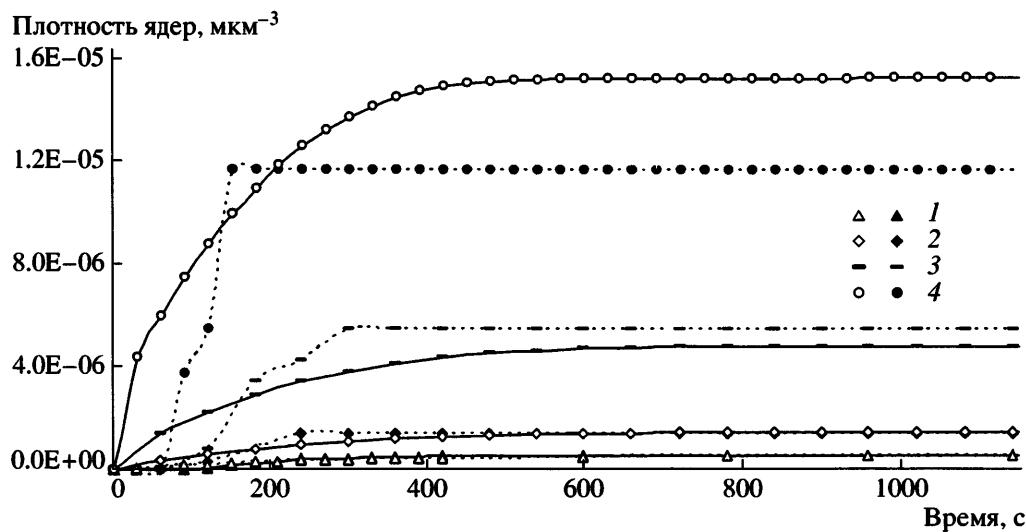


Рис. 8. Экспериментальные (штриховые кривые) и численные (сплошные) оценки плотности сферолитов N для скорости сдвига 2.5 (1), 5 (2), 10 (3) и 20 с⁻¹ (4).

ции для ориентированной структуры. Эксперименты показывают, что превращение происходит медленнее в конце процесса, поскольку для изучения роли высоких скоростей были использованы более тонкие образцы (~30 мкм при 150 с⁻¹). Следовательно, условия трехмерного эксперимента не соблюдались в полной мере. Численно рост элементов структуры рассматривали как трехмерный, что ускоряло кинетику превращения. Средние квадратичные ошибки составляли

12.34, 6.46 и 19.31% для скорости сдвига 75, 100 и 150 с⁻¹ соответственно.

Распределение сферолитной, ориентированной и полной объемных долей закристаллизованного материала для скорости сдвига 75 с⁻¹ показано на рис. 10. Вклад сферолитной и ориентированной фракций составляет 20 и 80% соответственно, что достаточно разумно для указанной скорости сдвига.

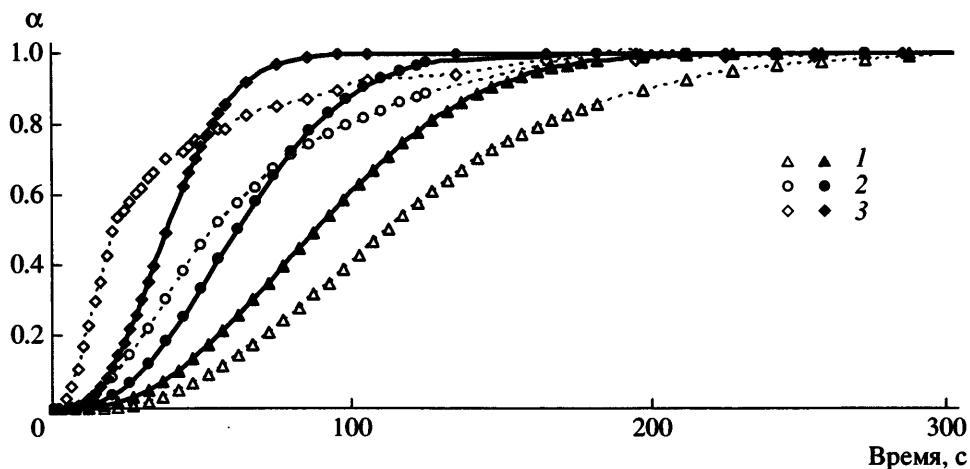


Рис. 9. Экспериментальные (штриховые кривые) и численные (сплошные) оценки полной доли закристаллизовавшегося полимера α в присутствии как сферолитной, так и морфологии “шиш-кебаб”. Скорость сдвига 75 (1), 100 (2) и 150 c^{-1} (3).

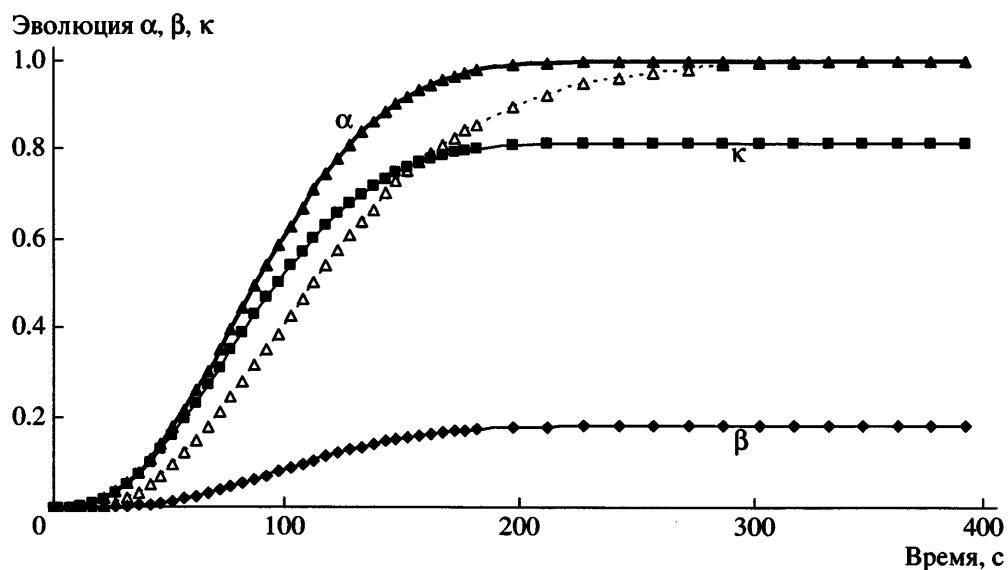


Рис. 10. Распределение долей кристаллизовавшегося полимера для скорости сдвига 75 c^{-1} : β – сферолиты, κ – структура “шиш-кебаб”, α – полная доля. Светлые треугольники – экспериментальные данные.

Численное моделирование

Для иллюстрации результатов численного моделирования рассмотрим трехмерный тест: поток в трубе. На рис. 11 показана эволюция трех фракций закристаллизованного материала: сферолитной, типа “шиш-кебаб” и полной. Время расчета заняло порядка одних суток.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье рассмотрены этапы разработки и введения в расчеты кристаллизации полиме-

ра при литье под давлением. На первом этапе из общего уравнения Колмогорова–Аврами–Эванс для описания полной кинетики с дополнительными предположениями о нуклеации была выведена система уравнений для стационарной кристаллизации. Затем она была распространена на случай индуцированной течением кристаллизации со все более сложными условиями: кристаллизация после течения или во время него; образование сферолитной, типа “шиш-кебаб” или смешанной морфологии.

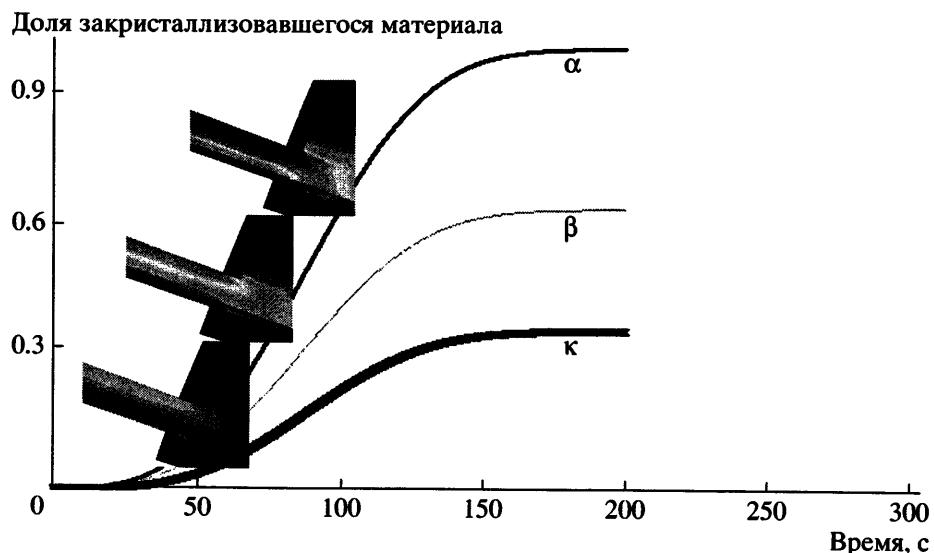


Рис. 11. Эволюция во времени доли сферолитов β , структуры “шиш-кебаб” κ и полной доли кристаллической фазы α в условиях течения в трубе.

Значения необходимых физических параметров получены в специальных экспериментах в стационарных условиях или при течении. Затем они были оптимизированы с помощью обратного метода генетического алгоритма. Оптимизированные значения использованы для расчета эволюции доли закристаллизованного полимера и числа сферолитов. Результаты расчетов сравнивали с экспериментом. Для стационарных условий согласие было удовлетворительным, что служило подтверждением справедливости развивающегося подхода. Соответствие также было хорошим для полной кинетики индуцированной течением кристаллизации с образованием сферолитной морфологии. В других случаях наблюдали более серьезные расхождения.

Полученные результаты показывают, что необходимы дальнейшие усовершенствования модели как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения. Некоторые из них уже были рассмотрены. Например, представляется важным определение N_0 , q и G при более низких температурах, поскольку компьютерные расчеты по уравнению (13) прерывались при 106°C . Для формулировки законов индуцированной течением кристаллизации в первом приближении использована скорость сдвига. Однако предпочтительнее выбрать другие, более значимые па-

раметры, например удельную работу деформирования [20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smirnova J., Silva L., Monasse B., Chenot J.L., Haudin J.M. // Int. Polym. Proc. 2005. V. 20. № 2. P. 178.
2. Smirnova J., Silva L., Monasse B., Haudin J.M., Chenot J.L. // Int. J. Form. Proc. 2005. V. 8. P. 219.
3. Smirnova J., Silva L., Monasse B., Haudin J.M., Chenot J.L. // Eng. Comput. (in press).
4. Kolmogoroff A.N. // Izvest. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Math. 1937. V. 1. P. 355.
5. Avrami M. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 1103.
6. Avrami M. // J. Chem. Phys. 1940. V. 8. P. 212.
7. Avrami M. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 177.
8. Evans U.R. // Trans. Faraday Soc. 1945. V. 41. P. 365.
9. Nakamura K., Watanabe T., Katayama K., Amano T. // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16. P. 1077.
10. Ozawa T. // Polymer. 1971. V. 12. P. 150.
11. Billon N., Barq P., Haudin J.M. // Int. Polym. Process. 1991. V. 6. P. 348.
12. Kennedy P.K., Zheng R. // Proc. Int. Symp. on Polymer Crystallization and Structure Formation in Processing. Linz, Austria, 2003.

13. Schneider W., Köppel A., Berger J. // Int. Polym. Process. 1988. V. 3. P. 151.
14. Haudin J.M., Chenot J.L. // Int. Polym. Process. 2004. V. 19. P. 267.
15. Haudin J.M., Monasse B. // Structure Development during Polymer Processing. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer, 2000. P. 47.
16. Zuidema H., Peters G.W.M., Meijer H.E.H. // Macromol. Theory Simul. 2001. V. 10. P. 447.
17. Monasse B., Smirnova J., Haudin J.M., Chenot J.L. // Int. Polym. Process. 2004. V. 19. P. 275.
18. Monasse B. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 5002.
19. Carroll D.L. FORTRAN Genetic Algorithm Front-End Driver Code. <http://cuaerospace.com/ga>.
20. Janeschitz-Kriegl H. // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 4448.

Modeling of Structure Development during Polymer Processing

J.-M. Haudin, J. Smirnova, L. Silva, B. Monasse, and J.-L. Chenot

*Centre de Mise en Forme des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, UMR CNRS 7635, BP 207,
F-06904 Sophia Antipolis, France*

e-mail: jean-marc.haudin@ensmp.fr (Jean-Mark Haudin).

Abstract—The general context of this paper is introduction of a crystallization model into 3D software dedicated to a thermomechanical description of the injection-molding process. From the Kolmogoroff–Avrami–Evans equation for overall kinetics and from additional assumptions on nucleation, a system of differential equations is derived for quiescent crystallization and extended to flow-induced crystallization. The experiments done to identify the relevant crystallization parameters are then described, and the values of these parameters are optimized using the Genetic Algorithm inverse method. To check the validity of the theoretical model and the accuracy of our experimental characterization, the curves calculated for the evolutions of the transformed volume fraction and of the number of spherulites are compared to the experimental ones. Finally, the crystallization model is implemented in the Rem3D® code and some typical calculations are presented.