

УДК 621.74: 519.21

**В. Кравченко¹, канд. фіз.-мат. наук; В. Дорошенко¹, канд. техн. наук;
О. Муль², канд. фіз.-мат. наук; А. Шут³, канд. фіз.-мат. наук**

¹Фізико-технологічний інститут металів і сплавів НАН України

²Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя

³Київський національний університет технологій і дизайну

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ЛИВАРНОЇ КРИЖАНОЇ МОДЕЛІ ЗАСОБАМИ ФРАКТАЛЬНОЇ ГЕОМЕТРІЇ

Резюме. На прикладі отримання ливарної крижаної моделі розглянуто закономірності утворення і росту кристалів льоду при замерзанні крижаної конструкції. Зростання дендритних структур описано за допомогою фрактальної геометрії, яка дає підхід до вимірювання площі дендритної поверхні замерзання крижаної моделі та опису фронту її кристалізації. Це відкриває можливість по-новому досліджувати процеси отримання крижаних конструкцій, зокрема тих, що використовуються у ливарному виробництві.

Ключові слова: ливарна крижана модель, дендритна структура, кристалізація, фрактальна геометрія.

V. Kravchenko, V. Doroshenko, O. Mul, A. Shut

INVESTIGATIONS OF THE POLYCRYSTAL STRUCTURE OF THE FOUNDRY ICE MODEL BY MEANS OF FRACTAL GEOMETRY

The summary. The laws of ice crystals formation and growth during ice construction freezing are considered with the help of the example of foundry ice model obtaining. Growth of dendritic structures is described by means of fractal geometry, which gives the approach to the measurement of the dendritic surface area of ice model freezing as well as to the description of its crystallization front. This gives a possibility to investigate in a new way processes of ice constructions obtaining, in particular, the ones, which are used in the foundry industry.

Key words: foundry ice model, dendritic structure, crystallization, fractal geometry.

Постановка проблеми. Характерною особливістю сучасного технологічного використання науки у виробництві є залучення до сфери дослідження екологічно безпечних матеріалів, придатних для створення ресурсозберігаючих процесів. У сучасній технології ливарного виробництва формування металевих деталей у піскових формах дає 75–80% тоннажу виливків. При цьому не припиняється пошук оптимальних матеріалів для ливарних моделей, що відповідають вищезазначеним критеріям, з урахуванням того, що найбільшу точність виливки дає лиття за одноразовими моделями.

У порівнянні з традиційними одноразовими парафіностеариновими і пінопластовими (виплавленими і газифікованими) моделями найменше забруднення формувального піску й атмосфери ливарного цеху дають крижані моделі, які останнім часом почали активно досліджувати вітчизняні ливарники [1]. Однак актуальною проблемою залишається дослідження полікристалічної структури та процесу отримання крижаних ливарних моделей.

Оцінюючи поступовий розвиток льодових технологій як один із кроків до промислового виробництва з новим рівнем екологічної культури, зазначимо, що, на нашу думку, бум кріотехнологій, у порівнянні з сьогоднішньою увагою до нанотехнологій, ще тільки очікується.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Ще на початку минулого століття польський геофізик проф. А.Б. Добровольський запропонував називати кріологією галузь науки, що вивчає лід у всіх його видах та проявах [2]. Термін «кріотехнологія» на сьогодні поширений лише серед медиків і спеціалістів з холодильної техніки, а лід як матеріал для виготовлення промислових конструкцій поки що не знайшов широкого застосування. Структура льоду в різних умовах заморожування води визначає властивості льодових виробів, до яких відносять, зокрема, і ливарні крижані моделі. Математичне моделювання формування цієї структури є одним із прикладів залучення кріології в сучасні природоохоронні технологічні процеси.

Як відомо, вода має такі фізико-хімічні аномалії, як високі поверхневий натяг і в'язкість, здатність переохолодження до низьких температур, висока теплота плавлення твердої фази (льоду) та інші. Ці аномалії, що пояснюються водневими зв'язками і структурою води, й визначають складний характер і динаміку процесу кристалоутворення при отриманні крижаної ливарної моделі.

При зниженні температури води до точки кристалізації виникає нова, стійкіша в просторі і часі, мережа водневих зв'язків між молекулами H_2O . Технічна вода переходить в інший агрегатний стан – тверду фазу – при невисоких мінусових температурах, які залежать від мінералізації. Процес кристалізації традиційно починається в дискретних локальних областях – зародках кристалів, а умови, що сприяють росту кристалів льоду у воді, визначаються ступенем переохолодження, наявністю центрів кристалізації та швидкістю відведення теплоти кристалізації.

Кожному стану в процесі росту кристала відповідає певний мінімальний розмір кристала, який називається критичним і при якому починається спонтанний ріст кристала. Кристали, що мають розміри, менші за критичний за даних умов, далі не ростуть і розчиняються. З огляду на визначення мінімального досконалого кристала льоду [3], критичний розмір зародка при кристалізації води складається з 460–470 молекул об'ємом $15,7 \text{ нм}^3$, що відповідає сфері радіусом 1,56 нм.

Експериментально встановлено, що кристали льоду наростають переважно паралельно основі форми тоді, коли переохолодження зростає при віддаленні від її поверхні всередину товщі води, а основа є лише місцем зародження кристалів, а не джерелом холоду. З іншого боку, кристали льоду наростають переважно по нормалі до основи за умови тепловіддачі в цьому напрямку тоді, коли переохолодження в стадію протокристалізації обмежене досить тонким шаром води, прилеглим до основи.

Після формування первинного сталого центру кристалізації зростання кристала продовжується в усіх напрямках. Для дослідження особливостей росту кристалів льоду у воді була застосована кластерна модель [4], згідно з якою вода є конгломератом великих асоціатів (кластерів) молекул, що виникають і знову розпадаються. Витіснення води при утворенні (кристалізації) крижаної моделі призводить до формування фронту витіснення, який є надзвичайно нестійким.

З математичної точки зору процес кристалізації крижаної ливарної моделі є аналогічним процесу агрегації частинок, що описується фрактальною геометрією як виникнення фрактальних кластерів [5]. Таким чином, фрактальне моделювання може бути досить ефективним при вивченні процесу формування крижаних ливарних моделей.

Метою даної роботи є застосування понять і засобів фрактальної геометрії для дослідження полікристалічної структури та процесу отримання крижаних моделей у сучасному ливарному виробництві.

Постановка завдання та результати дослідження. Аналіз останніх досліджень показав, що ливарні крижані моделі на сьогодні досліджено недостатньо. Тому у даній роботі ставиться завдання використати поняття та можливості фрактальної геометрії для виявлення закономірностей формування структури екологічно безпечних крижаних моделей у ливарному виробництві.

Фрактальна геометрія дозволяє описати різні неправильні та фрагментарні форми при кристалізації крижаної моделі, встановивши сімейство фігур, що називаються фракталами. Фрактали являють собою природні структури, що складаються з частинок, які в деякому сенсі подібні до цілого [5]. Таким чином, фронт кристалізації крижаної моделі можна розглядати як самоподібну та компактну, тобто обмежену і замкнену, множину E евклідового простору R^n , яку можна представити у вигляді скінченного об'єднання своїх підмножин E_n , які не перетинаються: $E = E_1 \cup \dots \cup E_n$. Найпростішим прикладом самоподібного фракталу є класична множина Кантора [6].

Фрактальні структури, що виникають при кристалізації крижаних моделей, при своєму утворенні містять елементи випадковості щодо підпорядкування статичним законам процесу кристалізації. Тому фрактальні структури, що з'являються при кристалізації крижаних ливарних моделей, зручно розглядати як фрактальні множини, які найчастіше спостерігаються експериментатором у вигляді повторюваної форми характерних деревоподібних конфігурацій, або так званих дендритів.

Закономірність процесу кристалізації крижаної моделі в прес-формі полягає у виділенні тепла в точках кристалізації та у його поглинанні в точках розгалужень дендритного дерева на межі розділу рідкої і твердої фаз. У реальних умовах щільність джерел кристалізації крижаної моделі визначає об'ємний багатодендритний характер самого кристалоутворення, що варіюється залежно від поверхні розділу рідкої і твердої фаз, а також інтенсивності теплових явищ. Фрактали в цьому процесі об'єднують широкий клас об'єктів, тобто утворюють деяку фрактальну множину, яку можна розглядати як множину точок у евклідовому просторі R^n .

При фіксованих термодинамічних умовах існує певний просторовий каркас фрактальних кластерів, що мають статистичний розподіл за розмірами. Зниження температури при цьому призводить до збільшення молекул у кластері. Таким чином, згідно з кластерною моделлю льодоподібні утворення у воді існують ще до формування стійких кластерів. Отже, в міждендритному просторі інтенсивно утворюються плаваючі кристали льоду, які у вертикальній площині створюють спрямовані вниз конвективні потоки. Одночасно, конвективні потоки води, що витісняється плаваючими кристалами льоду, спрямовуються вгору. Очевидно, що чим ширшим є міждендритний простір, тим вищою буде швидкість конвекції. При цьому потік кристалів льоду, що осаджуються, нагрівається, а зустрічний йому потік рідини охолоджується. Тому чим вищою є швидкість конвекції, тобто чим більшою є ділянка осадження, тим інтенсивнішим буде зростання кристалів на гілках дендритів.

Після затвердіння крижаної моделі вона як полікристалічне тіло являє собою суміш періодичних структур: чергуються мікрошари із крупнозернистою кристалічною структурою і проміжки між ними, які заповнено мікрошарами із дрібнозернистою структурою. Такі шари мають підвищену міцність. Середній розмір кристалів дрібнозернистих структур, а також різниця в розмірах між великими і дрібними кристалами, визначається технологічними добавками, такими, як ПАР, сполучні речовини, які, як правило, вводять у рідку водяну композицію крижаної моделі, а також умовами замерзання, а саме, швидкістю, ступенем переохолодження тощо.

Ілюстрування структур льоду почнемо з наведеної на рисунку 1 "класичної" фотографії відомого радянського мінеролога і кристалографа Г.Г. Леммлейна [7], на якій видно обриси зрощених кристалів і бульбашки води в тих місцях, де почалося танення. Шаскольська М.П. наводить цю фотографію при описі щільної полікристалічної маси льодового покриву річок і льодовиків [7]. Такий лід складається з окремих кристалів, які не завжди можна розрізнити, оскільки вони дрібні, прозорі й зрослися разом. Навесні під час танення крижин можна побачити, що лід складається зі стовпчиків, переважно шестигранних, які розташовані паралельно один до одного і перпендикулярно до поверхні води; такі стовпчики нагадують олівці у пачці й кожен такий «олівець» і є кристалом льоду.

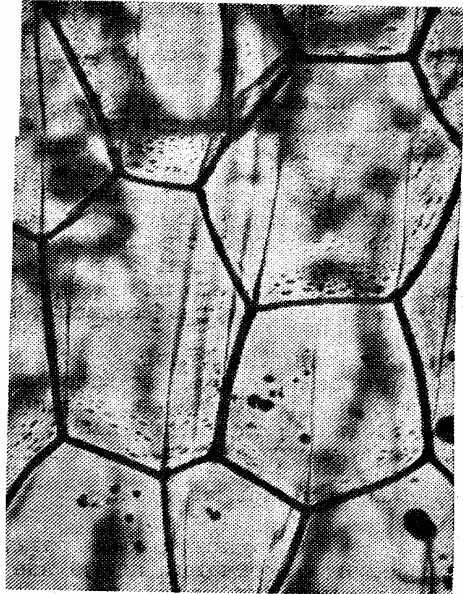
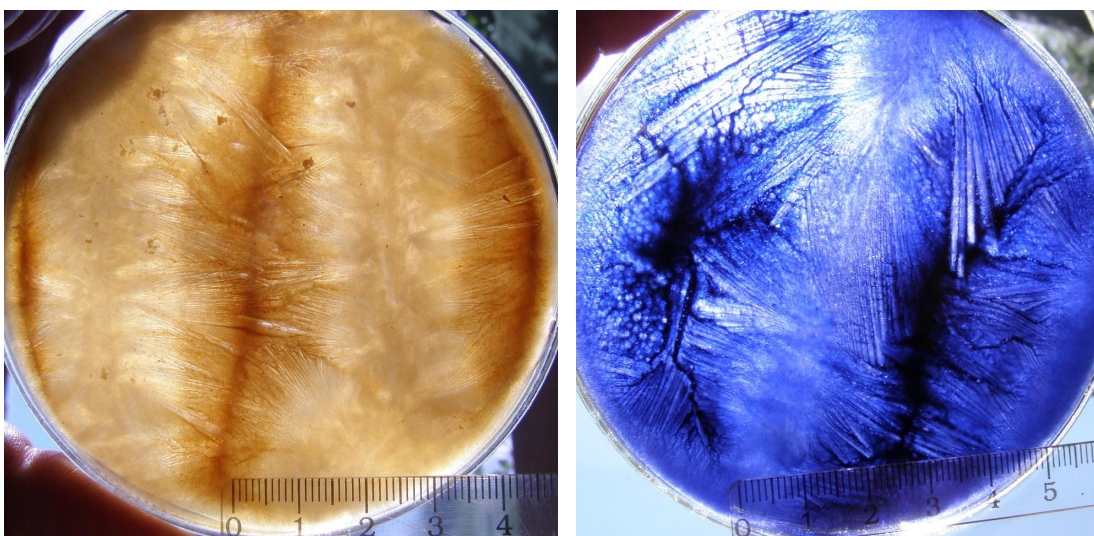


Рисунок 1. Річковий лід під мікроскопом

Дендритну структуру льоду ливарної крижаної моделі підтверджують зроблені нами фотографії льодових зразків діаметром 100 мм і товщиною 10 мм, які було заморожено в морозильній камері при температурі -15°C (рис. 2).



а) б)
Рисунок 2. Зразки льодових моделей завтовшки 10 мм

Для виявлення границь кристалів воду для зразків було підфарбовано чорнилом

та іншими барвниками. Серед різних варіантів структур при заморожуванні спостерігали місцеве затемнення зразка при витісненні молекул барвника зростаючими кристалами води переважно до центру (рис.2а), а також дві плями темного кольору, які було пронизано дендритними голками (рис.2б).

Зростання кристалів льоду при формуванні крижаних ливарних моделей відбувається не в результаті приєднання окремих молекул, а деякими «стрибками» за рахунок приєднання цілих блоків молекул розміром 10^{-7} – 10^{-3} м. Природно, що кристали дендритного шару крижаної моделі не можуть зростати безперервно, тому в процесі кристалізації дендритного шару можна виділити чотири фази: тверду фазу, рідкокристалічну фазу з переважанням твердої фази (дендритний шар), рідкокристалічну фазу з переважанням рідкої фази (прилеглий шар з плаваючими центрами кристалізації) та рідку фазу. Коли кількість теплоти переохолодження, що відводиться через дендрити, значно переважає кількість теплоти, що поглинається дендритним простором, вершини дендриту починають розширюватися і змикатися, утворюючи суцільний кристалічний шар.

У подальшому процесі кристалізації дендритного шару різниця температур між його поверхнею розділу рідкої і твердої фаз і поверхнею, віддаленою від неї на деяку відстань всередину твердої фази, стає мінімальною. Тому, внаслідок випадкових неоднорідностей в деяких точках на поверхні розділу рідкої і твердої фаз, теплота переохолодження, яка виділяється у процесі кристалізації, не встигає відводитися. Це призводить до розплавлення мікрооб'ємів цього суцільного кристалічного шару і на ньому починає зростати дендритне дерево кристалів.

Механізм кластерного росту не виключає можливості приєднання до зростаючої грані кристала також і окремих молекул, проте такий процес є другорядним, особливо при значному переохолодженні води. При малих переохолодженнях, тобто при переохолодженнях на долі градуса за Цельсієм, вбудовування фрактального кластера стає можливим при практично повному узгодженні його орієнтації з орієнтацією зростаючого кристала [3]. При заморожуванні моделі процес переходу води з рідкого стану в твердий відбувається в об'ємі порожнини прес-форми, який технологічно задано конфігурацією металевої виливки. Тому в даному випадку матимемо не фронт кристалізації, а деяку область кристалізації. Така область включає ту частину переохолодженої води, в межах якої кластери з відповідною орієнтацією квазірешітки можуть приєднуватися до поверхні кристала. Крім того, ця область містить найближчу до границі розділу зони усередині кристала, де відбувається релаксація структурної недосконалої кристала.

Таким чином, існує певна перехідна зона, яка, реагуючи на зміни зовнішніх умов, визначає будову і морфологію кристалів крижаної ливарної моделі. Швидкість росту кристала моделі при цьому визначатиметься швидкістю підведення речовини (льоду) або швидкістю відведення теплоти кристалізації. Напрямок природних змін при замерзанні і швидкість, з якою вони здійснюються, є, по суті, лише формами, в яких реалізовується розподіл теплової енергії.

Якщо вздовж осей прямокутної декартової системи координат відкладати час і температуру, то поведінку замерзаючої крижаної ливарної моделі при їх зміні можна описати як рух точки на відповідній площині. Використовуючи поняття комплексного числа $a+ib$, де a та b є дійсними числами, $i = \sqrt{-1}$, температуру можна розглядати як уявний час. Це означає, що деякі рівняння звичайної динаміки перетворюються в термодинамічні вирази при заміні часу, що виражається дійсними числами, чисто уявними числами ib . Тому процес охолодження води в крижаній ливарній моделі можна розглядати як термодинамічний процес по часу, але уздовж його уявної осі. Використовуючи методи термодинаміки незворотних процесів для зростаючого потоку маси льоду, можна записати [8]

$$q_s = \alpha_{11}(dP + \rho_s Q \frac{dT}{T}),$$

де α_{11} – коефіцієнт опору зсуву льоду; ρ_s – щільність; Q – теплота фазових переходів; dT – зміна температури; dP – зміна тиску.

Завдяки великій швидкості реакції форма кристалів крижаної моделі дуже чутлива до зовнішніх умов, зміна середовища води може викликати швидку агрегатну зміну її форм, здатних зростати чи зберігатися. Будь-який виступ на поверхні зростаючого кристала буде знаходитися в сприятливіших для зростання умовах. При повільному зростанні кристала утворюються суцільні грані, що мають паралельні базису лінії наростання. Якщо базисна площа кристала паралельна поверхні зростання, то на ній утворюються окремі “сходинки” висотою близько 0,4–0,6 мм.

Свіжоутворений лід ливарної крижаної моделі зазнає численних мікроструктурних перетворень, пов’язаних із рекристалізацією і добудовою структури кристалів. У природній воді завжди містяться сторонні елементи, які мають помітний вплив на її замерзання і характер кристалізації при отриманні крижаної моделі. Розглядаючи процес кристалізації крижаної моделі з точки зору фрактальної геометрії, підкреслимо, що центральне місце у визначенні фрактальної розмірності при рості кристалів моделі має поняття відстані між точками у просторі. Розглядаючи область кристалізації крижаної ливарної моделі як компакту множину E , за теоремою Гейне-Бореля її можна покрити скінченною системою замкнених множин з діаметрами, що не перевищують деяке дійсне число $\delta > 0$ і для кожного δ можна визначити мінімальне число $N(\delta)$ таких множин [6]. При цьому функція $N(\delta)$ набуває тільки натуральні значення і необмежено зростає при $\delta > 0$. Зазначимо, що ця функція залежить також від метрики компактної множини E . Різні метрики компактної множини E мають, взагалі кажучи, різні функції $N_E(\delta)$, а, отже, метричний порядок компактної множини E не є топологічним інваріантом.

Таким чином, виміряти площу кристалічної поверхні області кристалізації крижаної ливарної моделі як величину множини точок у просторі можна, розділивши простір на невеликі куби з ребром δ або невеликі сфери з діаметром δ [6]. Помістивши центр малої сфери у будь-яку точку множини, отримаємо, що всі точки на відстані $r < \frac{1}{2}\delta$ будуть покриті цією сферою. Підрахувавши кількість сфер, що покривають певну множину точок, отримаємо міру величини цієї множини точок.

Розглянемо множину точок, що утворюють поверхню області кристалізації ливарної крижаної моделі. Очевидно, що для звичайної поверхні число квадратів зі стороною δ , необхідних для її покриття, можна визначити за виразом $N(\delta) = \frac{S_0}{\delta^2}$ при $\delta \rightarrow 0$, де S_0 – площа поверхні кристалізації. Тоді нормальною мірою множини точок, що утворюють поверхню області кристалізації крижаної моделі, служитиме площа S , і можемо записати [6]

$$S = N(\delta) \times \delta^2 \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} S_0.$$

Отже, доходимо висновку, що число квадратів, необхідних для покриття дендритної поверхні області кристалізації крижаної ливарної моделі, визначається

виразом $N(\delta) = \frac{S_0}{\delta^2}$ при $\delta \rightarrow 0$, де S_0 – площа поверхні області кристалізації.

Відзначимо, що множини точок, які утворюють деякі криві, можуть бути закрученими так сильно, що довжина кривої прямує до нескінченності. Наприклад, це криві Пеано, що заповнюють усю площину. Аналогічно існують і поверхні, зігнуті настільки складним чином, що вони заповнюють увесь простір. Дендритна поверхня області кристалізації крижаної моделі є подібною до таких складних поверхонь. Для точнішого дослідження таких множин точок доцільно в подальшому узагальнити розглянуті вище міри величин множини на складніші поверхні.

Висновки. Розглянуто у фрактальній інтерпретації механізм структуроутворення льоду ливарної крижаної моделі у функціональному просторі фасонної порожнини ливарного оснащення, що може служити фрагментом теоретичної основи розвитку технології виробництва таких моделей. Визначено основні поняття фрактальної геометрії, необхідні для виявлення закономірностей формування структури крижаної ливарної моделі. Наведено приклади льодових моделей, які мотивують дослідження дендритних утворень методом фрактальної геометрії. Вперше запропоновано використати поняття фрактальної геометрії для оригінальної технології виробництва льодових виробів.

Фрактальна геометрія також дає підхід до вимірювання площі дендритної поверхні замерзаючої крижаної моделі та фронту її кристалізації. Це відкриває можливість по-новому досліджувати процеси затвердіння та плавлення моделі. Розуміння побудови фрактальних структур льоду (з самоподібністю окремих елементів цілому виробу) може пояснити полікристалічну «різносортницю» проміжних крупно- та дрібнозернистих кристалічних мікрошарів. Характер впливу таких мікрошарів на міцність конструкції й регулювання параметрів моделей є задачами для подальших досліджень.

Закономірності росту кристалів льоду при замерзанні крижаної моделі та зростання дендритних структур мають багато подібного із кристалізацією металів, роботи з опису якої стали вже класичними. Тому описані у даній статті процеси отримання крижаних моделей за аналогією можна назвати «металургією льоду» або «ливарним виробництвом льодових конструкцій». Створення і застосування вітчизняною наукою таких кріотехнологій при отриманні льодових конструкцій може стати засобом впровадження у виробництво величезного масиву міждисциплінарних знань, у тому числі з галузей фізичної та колоїдної хімії, поверхневих явищ, термодинаміки незворотних процесів тощо, та дозволить отримати високотехнологічні способи виробництва нового екологічного і ресурсозберігаючого рівня.

Література

1. Дорошенко, В.С. Предпосылки создания технологии литья по ледяным моделям в вакуумируемых формах [Текст] / В.С. Дорошенко // Металл и литье Украины. – 2009. – № 5. – С. 27–30.
2. Dobrowolski, A.B. Historia naturalna lodu [Text] / A.B. Dobrowolski. – Warszawa: Kasa Pomocy im. Dr. J. Mianowskiego, 1923. – 940 p.
3. Голубев, В.Н. Условия образования льда в природе и равновесная форма совершенных кристаллов льда [Текст] / В.Н. Голубев // Вопросы криологии Земли. – М.: Наука. – 1976. – С. 203–210.
4. Fletcher, N.H. The chemical physics of ice [Text] / N.H. Fletcher. – Cambridge: Univ. Press, 1970. – 271 p.
5. Mandelbrot, B.B. The fractal geometry of nature [Text] / B.B. Mandelbrot. – New York: Frecman and Co., 1983. – 540 p.
6. Шаскольская, М.П. Кристаллы [Текст] / М.П. Шаскольская. – М.: Наука, гл. редакция физ.-мат. литературы, 1985. – 42 с.
7. Дерягин, Б.В. Поверхностные силы [Текст] / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М.: Наука, 1987. – 238 с.
8. Федер, Е. Фракталы [Текст] / Е. Федер. – М.: Мир, 1991. – 260 с.

