

В. С. Дорошенко, В. П. Кравченко

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

Структура литейной ледяной модели с точки зрения теории фракталов

Описаны закономерности роста кристаллов льда при замерзании ледяной модели, роста дендритных структур при помощи фрактальной геометрии, которая дает подход к измерению площади дендритной поверхности замерзающей ледяной модели, фронта ее кристаллизации, что открывает возможность по-новому исследовать процессы получения ледяной модели, используемые для песчаной формовки.

Ключевые слова: литейная ледяная модель, кристаллизация, кластеры, фракталы, дендриты, кристаллы

Создавая новые технологии литейного производства металлических деталей, ученые-литейщики вовлекают в свои исследования новые экологически безопасные материалы. По ресурсосбережению литейный процесс будет наиболее оптимальным тогда, когда материалы песчаной формы смогут максимальное количество раз повторно контактировать с расплавленным металлом отливки. Этому критерию наиболее соответствует вакуумируемая форма из сухого песка без связующего, промышленно проверенное с 70-х годов прошлого века направление песчаной формовки с повторным циклированием песка и с минимальными затратами на его регенерацию.

Но при этом возникает вопрос об оптимальных материалах литейных моделей для этой формы, имея ввиду, что наибольшую точность отливки дают одноразовые модели в неразъемной песчаной форме. По сравнению с такого рода традиционными парафиностеариновыми и пенопластовыми (выплавляемыми и газифицируемыми) моделями наименьшее загрязнение формовочного песка могут дать ледяные литейные модели, исследования по применению которых активно проводят отечественные литейщики в последнее время [1]. Лед как материал для изготовления промышленных конструкций пока не нашел широкого применения. Его структура в различных условиях замораживания воды определяет свойства ледяных моделей. Математическое моделирование формирования этой структуры в целях технологического использования науки вызывает интерес в свете вовлечения природоохранных криотехнологий в современные технологические процессы.

Известно, что вода обладает такими физико-химическими аномалиями, как высокое поверхностное натяжение и вязкость, которая уменьшается с повышением давления, способность переохлаждения до низких температур, высокая температура плавления твердой фазы (льда) и др. Объяснение этих аномалий связано с водородными связями и структурой самой воды. Эти необычные свойства и определяют сложный характер и динамику самого процесса кристаллообразования при получении литейной ледяной модели. Так, при понижении температуры воды до точки кристаллизации возникает новая более устойчивая в пространстве и времени сеть водород-

ных связей между молекулами H_2O . Техническая вода переходит в другое агрегатное состояние – твердую фазу при отрицательных температурах, близких к $0^\circ C$, в зависимости от минерализации. Процесс кристаллизации начинается в дискретных локальных областях – зародышах кристаллов. Условия, благоприятствующие росту кристаллов льда в воде, определяются степенью переохлаждения, наличием ядер кристаллизации и скоростью удаления теплоты кристаллизации. Каждому состоянию в процессе роста кристалла соответствует определенный минимальный размер кристалла, называемый критическим, при котором начинается его спонтанный рост. Кристаллы, имеющие размеры меньше кристаллического при данных условиях, не могут дальше расти и будут растворяться. Учитывая определение минимального совершенного кристалла льда [2], кристаллический размер зародыша при кристаллизации воды состоит из 460–470 молекул с объемом $15,7 \text{ нм}^3$, что соответствует сфере с радиусом 1,56 нм.

Экспериментами установлено, что кристаллы льда нарастают преимущественно параллельно основанию тогда, когда переохлаждение возрастает по мере удаления от поверхности основания внутрь толщины воды, а основание играет роль только места зарождения кристаллов, а не источника холода. С другой стороны, кристаллы льда нарастают преимущественно по нормали к основанию при условии теплоотдачи в этом направлении тогда, когда переохлаждение в стадии протокристаллизации ограничено более или менее тонким слоем воды, прилегающим к основанию.

После формирования первичного устойчивого центра кристаллизации рост кристалла продолжается во всех направлениях. Для рассмотрения особенностей роста кристаллов льда в воде была применена кластерная модель [3]. Согласно этой модели, вода является конгломератом крупных ассоциатов (кластеров) молекул H_2O , возникающих и вновь распадающихся.

Вытеснение воды при образовании (кристаллизации) ледяной модели приводит к формированию фронта вытеснения, который при этом чрезвычайно неустойчив и, с математической точки зрения, процесс кристаллизации ледяной литейной модели аналогичен процессу агрегации частиц, описываемо-

му фрактальной геометрией [4], как возникновение фрактальных кластеров. Фрактальное моделирование весьма эффективно при изучении процесса формирования ледяных литейных моделей. Фрактальная геометрия позволяет описать многие из неправильных и фрагментарных форм при кристаллизации модели, установив семейство фигур, названных фракталами. Фракталы представляют собой естественные структуры, состоящие из частиц, которые в некотором смысле подобны целому. Таким образом, фронт кристаллизации ледяной модели можно рассматривать как самоподобное компактное, то есть ограниченное и замкнутое множество E евклидова пространства R^n , которое можно представить в виде конечного объединения своих неперекрывающихся подмножеств E_n , то есть $E = E_1 \cup \dots \cup E_n$.

Наиболее простым примером самоподобного фрактала является классическое множество Кантора [4]. Возникающие при кристаллизации ледяных моделей такие фрактальные структуры включают при своем образовании элементы случайности как правильности, так и неправильности их подчинения статическим законам процесса кристаллизации. Таким образом, фрактальные структуры, появляющиеся при кристаллизации ледяных литейных моделей, удобно рассматривать как фрактальные множества, чаще всего наблюдаемые экспериментатором (показаны ниже) в виде повторяемой формы характерных древоподобных конфигураций, так называемых дендритов. То есть закономерность процесса кристаллизации ледяной модели в пресс-форме состоит в выделении тепла в точках кристаллизации, а поглощение – в точках разветвлений дендритного дерева на границе раздела жидкой и твердой фаз. В реальных условиях плотность источников (инициаторов) кристаллизации модели определяет объемный (поликристаллический, многодендритный) характер самого кристаллообразования в зависимости от поверхности раздела жидкой и твердой фаз. Фракталы в этом процессе объединяют обширный класс объектов – фрактальное множество, тогда фракталы можно рассматривать как некоторое множество точек в некотором евклидовом пространстве R^n .

Тогда при фиксированных термодинамических условиях существует определенный пространственный каркас фрактальных кластеров, имеющих статистическое распределение по размерам. Понижение температуры при этом приводит к увеличению молекул в кластере. Таким образом, согласно кластерной модели, еще до формирования устойчивых кластеров в воде существуют льдоподобные образования. То есть в междендритном пространстве интенсивно образуются плавающие кристаллы льда, которые в вертикальной плоскости создают конвективные потоки, направленные вниз, а конвективные потоки жидкости, вытесняемой плавающими кристаллами льда, будут направлены вверх. Очевидно, что чем шире междендритное пространство, тем выше скорости конвекции. При этом поток осаждающихся кристаллов льда нагревается, а встречный ему поток жидкости охлаждается. Поэтому, чем выше будет скорость конвекции (больше участок осаж-

дения), тем интенсивнее рост кристаллов на ветвях дендритов. Таким образом, после затвердевания ледяной модели она представляет собой смесь периодических структур: чередующихся микрослоев, имеющих крупнозернистую кристаллическую структуру, и пространство между ними, заполненное микрослоями, которые имеют мелкозернистую структуру. У таких слоев повышенная прочность. Средний размер мелкозернистых структур, а также разница в размерах между крупными и мелкими кристаллами определяется технологическими добавками, которые, как правило, вводят в жидкую водяную композицию ледяной модели, а также условиями замерзания (скоростью, степенью переохлаждения и т. п.).

Иллюстрирование структуры льда нельзя не начать с фотографии (рис. 1) известного советско-



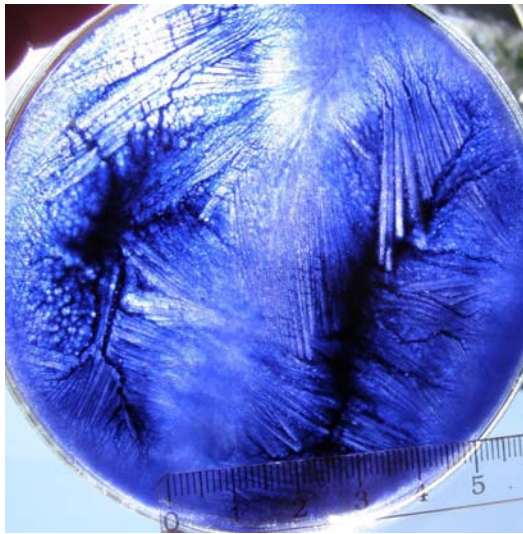
Рис. 1. Речной лед под микроскопом

го минералога и кристаллографа Г. Г. Леммлейна (1901-1962 гг.) [5], на которой видны очертания сросшихся кристалликов и пузырьки воды в тех местах, где началось таяние. М. П. Шаскольская в указанной книге эту фотографию приводит при описании плотной поликристаллической массы ледяного покрова рек и ледников. Такой лед состоит из отдельных кристаллов, которые не всегда можно различить, они мелкие, прозрачные и срослись вместе. В тающих льдинах весеннего ледохода на реке можно видеть, что лед состоит, как бы, из «карандашиков», сросшихся вместе, как в сложенной пачке карандашей: преимущественно шестигранные столбики параллельны друг другу и стоят «торчком» к поверхности воды; эти «карандашики» и есть кристаллы льда.

Дендритную структуру льда литейной модели подтверждают наши фотографии ледяных образцов диаметром 100 и толщиной 10 мм, замороженные в морозильной камере холодильника при температу-



а



б

Рис. 2. Образцы ледяных моделей толщиной 10 мм: вытеснение растущими кристаллами воды молекул красителя преимущественно к центру (а); два пятна темного цвета, пронизанные дендритными иглами (б)

ре – 15 °С. Воду образцов подкрашивали чернилами и другими красителями для выявления границ кристаллов (рис. 2). В зависимости от взаимодействия молекул красителя и воды при замораживании наблюдали местное затемнение образца при вытеснении растущими кристаллами воды молекул красителя преимущественно к центру (рис. 2, а), а также получение двух пятен темного цвета, пронизанных дендритными иглами (рис. 2, б). В продолжающихся экспериментах авторами подробно исследуется формирование льда с технологическими добавками, что будет описано в следующих статьях.

Рост кристаллов льда при формировании ледяных литейных моделей происходит не постоянно как результат отложения сформировавшихся на границе отдельных молекул, а скачками (за счет присоединения отдельных блоков размером 10^{-7} - 10^{-3} м). Естественно, что кристаллы дендритного слоя ледяной модели не могут слишком удлиняться и непрерывно расти, поэтому в процессе кристаллизации дендритного слоя можно выделить четыре фазы: твердую, жидко-кристаллическую с преобладанием твердой фазы

(дендритный слой), жидко-кристаллическую с преобладанием жидкой фазы (прилегающий слой с плавающими центрами кристаллизации) и жидкую.

Когда отвод теплоты переохлаждения через дендриты станет значительно преобладать над количеством теплоты переохлаждения, которое поглощается дендритным пространством, то вершины дендритов начнут расширяться и смыкаться между собой в процессе дальнейшей кристаллизации, образуя сплошной кристаллический слой. В дальнейшем процессе кристаллизации дендритного слоя разница температур между поверхностью раздела жидкой и твердой фаз этого сплошного кристаллического слоя и поверхностью, отстоящей от нее на некоторую толщину внутрь твердой фазы, становится минимальной. Поэтому, вследствие случайных неоднородностей на поверхности раздела жидкой и твердой фаз в некоторых ее точках теплота переохлаждения, которая выделяется в процессе дальнейшей кристаллизации, не успевает отдаваться и приводит к расплавлению микрообъемов этого сплошного слоя, на котором начинает расти дендритное дерево кристаллов.

Механизм кластерного роста не исключает возможности присоединения к растущей грани кристалла отдельных молекул. Однако такой процесс является второстепенным, особенно в случае значительного переохлаждения воды. При малых переохлаждениях (доли °С) встраивание фрактального кластера становится возможным при практически полном согласовании ориентации кластера с ориентацией растущего кристалла [2].

Процесс перехода воды из жидкого состояния в твердое при замораживании модели происходит в некотором технологически заданном конфигурацией металлической отливки объеме – полости пресс-формы. Поэтому следует говорить не о фронте кристаллизации, а об области кристаллизации, которая захватывает, в-первых, часть переохлажденной воды, в пределах которой кластеры с соответствующей ориентацией квазирешетки могут присоединяться к поверхности кристалла, во-вторых, ближайшую к границе раздела зону внутри кристалла, где происходит релаксация структурного несовершенства кристалла. Таким образом, существует определенная переходная зона, которая, реагируя на изменения внешних условий, определяет строение и морфологию кристаллов ледяной литейной модели. Скорость роста кристалла ледяной литейной модели при этом будет определяться скоростью притока вещества (льда) или скоростью отвода теплоты кристаллизации. Заметим, что направление естественных изменений при замерзании и скорость, с которой они совершаются, – это, по существу, лишь формы, в которых реализуется распределение тепловой энергии. Если откладывать температуру и время на двух взаимно перпендикулярных осях графика, то поведение замерзающей ледяной литейной модели при изменении времени и температуры можно изобразить движением точки на соответствующей плоскости. Если воспользоваться понятием комплексного числа, то есть взять число $a+ib$, где a и b – обычные вещественные числа, то температуру можно рассматривать как мнимое время. Это

означает, что некоторые уравнения обычной динамики переходят в термодинамические выражения, если заменить время, выражаемое вещественными числами (чисто мнимыми числами вида ib). Поэтому процесс охлаждения воды в ледяной литейной модели можно рассматривать как термодинамический процесс по времени, но вдоль его мнимой оси.

Используя методы термодинамики необратимых процессов для потока массы растущего льда q_s , можно записать [6]

$$q_3 = \alpha_{11} (dP + \rho_s Q dT/T),$$

где α_{11} – коэффициент сопротивления смещению льда; ρ_s – плотность; Q – теплота фазовых переходов; dT – понижение температуры; dP – перепад давления.

Благодаря большой скорости реакции форма кристаллов ледяной модели очень чувствительна к внешним условиям, изменение среды воды может вызвать быструю агрегатную смену ее форм, способных расти или сохраняться. Так, любой выступ на поверхности растущего кристалла будет находиться в более благоприятных условиях роста. При медленном росте кристалла образуются сплошные грани, несущие параллельные базису линии нарастания. Если базисная плоскость кристалла параллельна поверхности роста, то на ней образуются отдельные ступени высотой порядка 0,4–0,6 мм.

Свежеобразованный лед литейной ледяной модели претерпевает многочисленные микроструктурные преобразования, связанные с рекристаллизацией и достройкой структуры кристаллов. В природной воде всегда содержатся микропримеси, что вызывает существенное влияние на процессы ее замерзания и характер кристаллизации при получении ледяной литейной модели. Рассматривая процесс кристаллизации ледяной литейной модели с точки зрения фрактальной геометрии, подчеркнем, что центральное место в определении фрактальной размерности при росте кристаллов ледяной модели имеет понятие расстояния между точками в пространстве. Тогда, рассматривая область кристаллизации ледяной литейной модели как компактное множество E , в силу теоремы Гейне-Бореля, его можно покрыть конечной системой замкнутых множеств с диаметрами, не превышающими некоторое $\delta > 0$ и для каждого δ определить минимальное число $N(\delta)$ таких множеств. При этом функция $N(\delta)$ принимает натуральные значения и неограниченно растет при $\delta > 0$. Эта функция зависит также от метрики компактного множества E . Разные метрики компактного множества E имеют разные функции $N_E(\delta)$, а значит, метрический порядок компактного множества E не является топологическим инвариантом. Таким образом, измерить площадь кристаллической поверхности области кристаллизации ледяной литейной модели как величины множества точек в пространстве можно, разделив пространство на небольшие кубы с ребром δ или небольшие сферы с диаметром δ . Поместив центр малой сферы в какой-нибудь точке множества, увидим, что все точки на расстоянии $r < 1/2\delta$ будут покрыты этой сферой. Подсчитав число сфер, покрывающих

определенное множество точек, получим меру величины этого множества точек. Рассмотрим множество точек, образующих поверхность области кристаллизации литейной ледяной модели. Очевидно, что для обычной поверхности число квадратов со стороной δ , необходимых для ее покрытия, можно определить выражением $N(\delta) = S_0/\delta^2$ при $\delta \rightarrow 0$, где S_0 – площадь поверхности кристаллизации. Тогда нормальной мерой множества точек, образующих поверхность области кристаллизации ледяной модели, будет площадь S и тогда

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

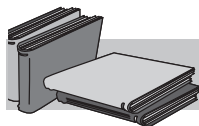
Значит, для поверхности области кристаллизации ледяной модели число квадратов $N(\delta)$, необходимых для покрытия дендритной поверхности модели, определяется аналогичным вышеприведенным выражением.

Отметим, что так же как и множества точек, образующих некоторые кривые, которые могут быть закрученными так сильно, что длина окажется стремящейся к бесконечности (например, как кривые Пеано, заполняющие всю плоскость), так существуют и поверхности, изогнутые настолько причудливым образом, что заполняют все пространство. К таким поверхностям относится и дендритная поверхность области кристаллизации ледяной литейной модели. Для более точного исследования таких множеств точек целесообразно в дальнейшем обобщить рассмотренные выше меры величины множества на более сложные поверхности.

Таким образом, рассмотренный во фрактальной интерпретации механизм структурообразования льда литейной модели в функциональном пространстве фасонной полости литейной оснастки может служить фрагментом теоретической основы развивающейся технологии производства этих моделей. Без «усложнения» математикой предложен минимум информации о такой дисциплине, как фрактальная геометрия и применение ее некоторых понятий, положений к выявлению закономерностей формирования структуры ледяной модели. На фото приведены примеры, подтверждающие мотивацию исследования дендритных образований методом фрактальной геометрии. Впервые обращено внимание на эти понятия применительно к оригинальной технологии производства ледяных изделий, что послужит расширению кругозора технологов-литейщиков. Закономерности роста кристаллов льда при замерзании ледяной модели, роста дендритных структур во многом сходны с кристаллизацией металлов, работы по описанию которой стали классическими. Фрактальная геометрия дает подход к измерению площади дендритной поверхности замерзающей ледяной модели, фронта ее кристаллизации. Это открывает возможность по-новому исследовать процессы затвердевания-плавления (типичные литейные процессы) модели, последний – уже в песчаной форме на следующем технологическом этапе – операции удаления этой одноразовой модели. А понимание строения фрактальных структур льда (с самоподобием элементов целому изделию) может объяснить поликристаллическую «разносортную» перемежа-

ющихся крупно- и мелкозернистых кристаллических микрослоев, характер влияния и регулирование па-

раметров которых на прочность конструкции моделей подлежит дальнейшему исследованию.



ЛИТЕРАТУРА

1. *Дорошенко В. С.* Предпосылки создания технологии литья по ледяным моделям в вакуумируемых формах // *Металл и литье Украины*. – 2009. – № 4-5 – С. 27-30.
2. *Голубев В. Н.* Условия образования льда в природе и равновесная форма совершенных кристаллов льда // *Вопросы криологии Земли*. – М.: Наука, 1976. – С. 203-210.
3. *Fletcher N. H.* The chemical physics of ice. – Cambridge: Univ. Press, 1970. – 271 p.
4. *Mandelbrot B. B.* The fractal geometry of nature. – New York: Frecman and Co., 1983. – 540 p.
5. *Шаскольская М. П.* Кристаллы. – М.: Наука, 1985. – С. 42.
6. *Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М.* Поверхностные силы. – М.: Наука, 1987. – 238 с.

Анотація

Дорошенко В. С., Кравченко В. П.
Структура ливарної крижаної моделі з погляду теорії фракталів

Описані закономірності зростання кристалів льоду при замерзанні крижаної моделі, зростання дендритних структур за допомогою фрактальної геометрії, яка дає підхід до вимірювання площі дендритної поверхні крижаної моделі, що замерзає, фронту її кристалізації, що відкриває можливість по-новому досліджувати процеси отримання крижаної моделі, яка в подальшому використовується для піщаної формовки.

Ключові слова

ливарна крижана модель, кристалізація, кластери, фрактали, дендрити, кристали

Summary

Doroshenko V., Kravchenko V.
Structure of casting icy pattern from point of theory of fractals

Conformities to the law of growth of crystals of ice at freezing of icy pattern, growth of dendrites structures described through fractal geometry which gives approach to measuring of area of dendrites surface of freezing icy pattern, front of its crystallization, that opens possibility on new to explore processes receipts of icy pattern, used for the sandy moulding.

Keywords

casting ice model, crystallization, clusters, fractals, dendrites, crystals

Поступила 21.07.09