
УДК 669.017.16:639.2:620.18

**НЕКОТОРЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕОРИИ
ФОНОНОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ОТЛИВОК**

**д.т.н., проф., Большаков В. И., д.ф.-м.н., проф. Воробьев Г. М.,
асп. Ротт Н. А.**

Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры

Постановка проблемы в общем виде. Металлические отливки достаточно широко используются в различных отраслях промышленности. В строительстве, например, в экскаваторах применяют литые зубья ковшей и ковши, отлитые из стали 110Г13. В бульдозерах используются литые звенья гусеничных движителей. Повышение качества отливок в данных машинах позволяет уменьшить их суммарную массу, что может существенно снизить расход энергоносителей на единицу выполненной полезной работы. Поэтому задача повышения качества металлических отливок является актуальной народнохозяйственной задачей.

Выделение нерешённых проблем в общей проблеме. В технической литературе имеется достаточно информации о положительном влиянии на структуру и свойства металлических отливок вибрационных воздействий на жидкий металл, используемый для заливки литейных форм, предназначенных для кристаллизации в них металла с образованием готовых литых изделий [1–23]. Особенно много сведений приводится для литых алюминиевых сплавов [14–23]. Положительное влияние вибрации на качество металлических отливок заключается в измельчении зерна, их дегазации, снижении пористости. Однако повышение качества отливок путем вибрационного воздействия на жидкий металл не получило еще достаточно широкого промышленного применения. Это связано с тем, что очень часто для положительного эффекта необходимо экспериментально подбирать условия вибрации (частоту, амплитуду). Кроме того при проведении таких опытов как правило исходят из уже сложившихся представлений о том, что положительный эффект измельчения зерен застывших отливок связан с обламыванием ветвей дендритов при вибрации. Рисунок 1, взятый из источника [19], подтверждает возможность обламывания ветвей дендритов при вибрации и измельчение дендритов примерно в 4 раз.

Поскольку обламывание дендритов требует расхода, то вибрационная обработка расплавленного металла, как правило, производится с использованием достаточно мощных вибраторов. На рисунке 2 показан вибрационный стол, на который выкладывают литейные формы, подвергаемые вибрации в процессе заливки жидкого металла в форму и во время затвердевания жидкого металла. Однако применение мощных вибраторов во многих случаях создает опасность разрушения земляных литейных форм при вибрационном воздействии. А разрушение литейной формы чревато не только утратой отливки, но и создает опасность для обслуживающего персонала. В связи с этим значительно более безопасным было бы использование маломощных вибраторов, вибрацию которых

земляные литейные формы могли бы выдерживать безопасно. В особенности это важно для больших, тяжелых отливок.

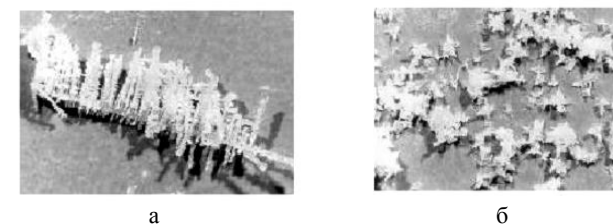


Рис. 1. Фрагмент дендрита, вызванного механическими вибрациями при кристаллизации NH_4Cl-H_2O [19]:
а – без вибрации; б – с вибрацией

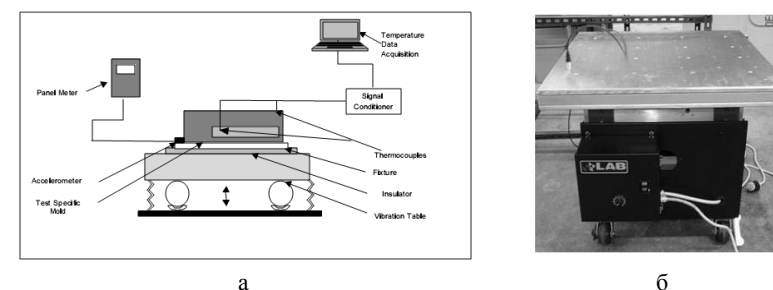


Рис. 2. Вибрационный стол: а – схема; б – фотография [24]

Поэтому целью работы было изыскание возможности выполнения вибрационных воздействий на заливаемый в литейную форму металл маломощных вибраторов.

Согласно [25], фононом называют квант энергии колебаний кристаллической решетки. Теория фононов достаточно широко и успешно используется для объяснения и управления явлениями, происходящими при возникновении сверхпроводимости в материалах и сверхтекучести. Однако для описания процессов, происходящих в жидких металлах, эта теория еще не использовалась. Нами впервые [26] предложено использование представления этой теории для формулирования определения кластера жидкости, как субмикрообласти ее, в пределах которой тепловые колебания атомов согласованы. Для распространения теории фононов, которая относится к кристаллическим материалам, на жидкость использовалась практически неизменная плотность жидкости при ее кристаллизации. Поскольку тепловые волны, т.е. согласованные колебания атомов кристаллов, имеют место, то высокая плотность кристаллов исключает беспорядочные

независимые колебания атомов. Поэтому естественно было бы считать, что в жидкостях колебания атомов также должны быть взаимосвязаны, по крайней мере, в очень небольших по размерам областях. Для проверки существования таких колебаний в жидкости ставились следующие опыты.

Опыт заключался в измерении изменений температуры воды, охлажденной после кипячения до $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, при последующей выдержке в одном и том же сосуде в случаях, когда вода была спокойной и при перемешивании горячей воды пластмассовой мешалкой. Как видно из рисунка 3, при перемешивании охлаждение воды происходит быстрее, чем в спокойном состоянии.

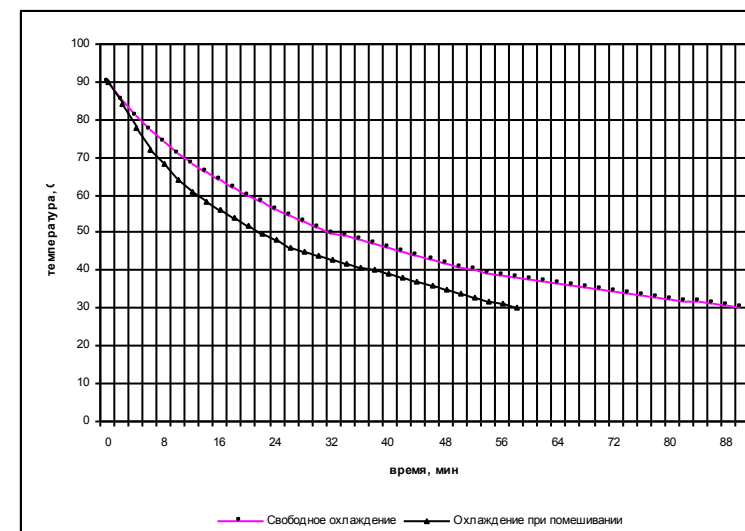


Рис. 3. Зависимость температуры от времени

Повышение скорости охлаждения при перемешивании воды по сравнению с охлаждением ее в спокойном состоянии, которое предварительно нами прогнозировалось исходя из представлений о существовании субмикроболастей, согласованных тепловых колебаний атомов, можно связывать с ускоренным испарением жидкости в случае ее перемешивания.

Охлаждение жидкости в данных опытах имело место за счет теплоотвода через поверхность сосуда и через поверхность раздела воды в воздух. Эти факторы в обоих случаях были одинаковы. Механическое перемешивание сообщало жидкости дополнительную энергию за счет чего скорость охлаждения перемешиваемой воды должна была бы быть меньшей, чем спокойной. Но эксперимент показал обратное. Поскольку в жидкости конвекция проходит очень быстро, то предполагалось, что переход большего количества тепла от жидкости к поверхности сосуда за счет перемешивания

будет мало вероятным. В связи с этим единственной причиной, по которой скорость охлаждения перемешиваемой воды была больше, чем спокойной, остается считать охлаждение за счет испарения. Испарение в наших работах рассматривается как результат соприкосновения двух кластеров, молекулы которых колеблются в противофазе. При таком контакте кластеров молекулы, соприкасающихся кластеров, будут сталкиваться на больших скоростях движения, в результате чего отдельные молекулы могут приобретать большую кинетическую энергию для преодоления ими силы притяжения окружающих молекул.

Перемешивание жидкости повышает вероятность встречи таких кластеров, у которых молекул колеблются в противофазе. С понижением температуры другие источники потери тепла должны уменьшаться: уменьшение потери тепла путем теплоотвода через стенки сосуда и через поверхность контакта воды и воздуха. И поэтому доля тепловых потерь за счет испарения в перемешиваемой жидкости должна увеличиваться, что и наблюдалось экспериментально.

Процессы взаимодействия кластеров, молекулы которых колеблются в противофазе, может происходить как на поверхности жидкости, так и внутри нее. Однако испарение более вероятно в случае, когда такое взаимодействие происходит на поверхности жидкости.

Графики, приведенные на рисунке 3 можно объяснить следующим образом. Процесс испарения жидкости в настоящее время в учебниках физики описывается следующим образом. Испарение происходит потому что отдельные молекулы или атомы на поверхности жидкости в результате флуктуации энергии приобретают большую кинетическую энергию, благодаря которой они способны выполнить работу по преодолению сил притяжения ближайших атомов или молекул и оторваться от жидкости, удалившись от нее на расстояние хотя бы в несколько раз больше межатомного расстояния. Однако в этом механизме остается неясным, каким образом отдельный атом или молекула способна набрать достаточно высокую кинетическую энергию, которую данный, конкретный атом, может получить только от окружающих молекул. В случае согласованных колебаний атомов в пределах кластера контакт двух кластеров, тепловые колебания атомов которых находятся в противофазе, должен привести к столкновениям поверхностных атомов контактирующих кластеров на больших скоростях. Далее атомы вторых, третьих и так далее слоев от поверхности контакта также должны тормозиться на больших скоростях и таким образом некоторые атомы могут получить от своих соседей достаточно высокую энергию, которая и даст им возможность преодолеть силы притяжения окружающих атомов или молекул. Таким образом, лимитирующим звеном испарения должен быть контакт двух кластеров, молекулы которых колеблются в противофазе или с разностью фаз близкой к π .

Рисунок 4, аналогичный рисунку 3, мы получили при воздействии на воду вибратором мощностью 13 Вт. В этом опыт емкость с горячей водой устанавливалась доньшком на поверхность вибратора. Практически полная аналогия рисунков 3 и 4 позволяет сделать заключение, что вибрация

действовала аналогично перемешиванию, то есть увеличивает количество встреч кластеров, атомы которых колеблются в противофазе.

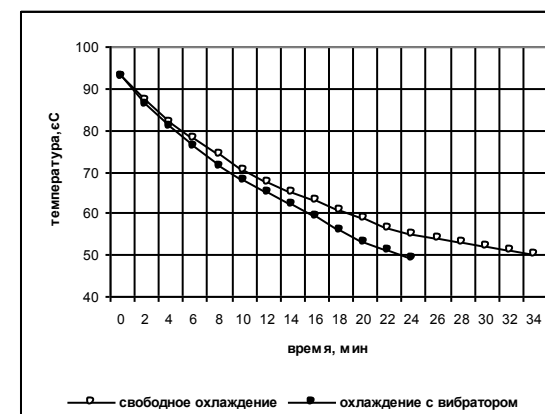


Рис. 4. Изменение температуры воды при остывании

Если учитывать тепловые колебания атомов в жидкости, то в процесс кристаллизации можно представить следующим образом. При кристаллизации можно выделить взаимодействие кластеров, атомы которых колеблются с небольшой разностью фаз.

Взаимодействие атомов или молекул соприкасающихся кластеров может быть описано моделью колебания двух маятников, которые отпущены с верхней точки с разрывом во времени, составляющем 20% периода колебаний. В этом случае возможно столкновение обоих маятников после того, как первый достиг верхней противоположной началу запуска точки и, постепенно набирая скорость, движется вниз по траектории в форме окружности. А второй маятник, постепенно замедляясь, приближается к верхней противоположной точке. Когда проекции математических маятников на плоскости, перпендикулярной плоскости колебания маятника, совпадут, возможно столкновение грузиков обоих маятников на сравнительно небольших скоростях. При этом энергия колебаний обоих маятников частично перейдет в другой вид. После такого столкновения оба маятника будут колебаться с одинаковой фазой и с одинаковой, но уменьшенной амплитудой.

Поскольку энергия колебаний пропорциональна квадрату амплитуды, то применительно к колебаниям атомов или молекул уменьшение амплитуды их колебаний должно соответствовать уменьшению температуры. То есть, взаимодействие атомов или молекул двух кластеров, колеблющихся с небольшой разностью фаз должно приводить к локальному переохлаждению.

Расчёты показывают, что переохлаждение ΔT двух соприкасающихся кластеров, молекулы которых колеблются с разностью фаз φ , выражается формулой:

$$\Delta T = T_0 \cdot \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad (1)$$

где φ – разность фаз колебаний,

T_0 – температура плавления. Для железа $T_0 = 1812$ К. И для получения переохлаждения $\Delta T = 300$ К φ должно быть приблизительно равно $\pi/4$.

Согласно литературным данным, переохлаждение жидкого железа равно 295 °С является максимальным из достигнутых экспериментальным путем [27]. При этом радиус критического зародыша согласно формуле:

$$r_k = 2\sigma T_0 / L \Delta T \quad (2)$$

при $\sigma = 200$ эрг/см², $L = 2 \cdot 10^{10}$ эрг/см³ [27], $T_0 = 1539$ °С, $\Delta T = 295$ °С равняется приблизительно $12 \cdot 10^{-8}$ см.

Сравнивая полученные значения радиуса критического зародыша с оценкой размера кластера, приведенной в [14], можно увидеть неплохое соответствие значений. При минимальном количестве атомов кластера 1000 с учетом диаметра атома железа 2,482, считая кластер кубическим, получаем сторону этого куба, равную $24,82 \cdot 10^{-8}$ см, а диаметр критического зародыша, рассчитанный по формуле (2), равен $24 \cdot 10^{-8}$ см.

Таким образом, модель образования критического зародыша путём взаимодействия двух кластеров, атомы которых колеблются с небольшой разностью фаз, позволяет сохранить классические представления об образовании зародышей кристаллизации, которые в последнее время подвергаются суровой критике [27]. При таком подходе общее переохлаждение жидкого металла может находиться на уровне наблюдаемом экспериментально $0,1 \dots 10$ °С и даже при не улавливаемом приборами [27].

В данной модели лимитирующим звеном кристаллизации являются встречи и соприкосновения двух кластеров, атомы или молекулы которых колеблются с небольшой разностью фаз. Откуда следует, что для ускорения образования центров кристаллизации, т.е. увеличения их числа в объеме кристаллизующейся жидкости необходимо увеличить вероятность встречи таких кластеров, что может быть достигнуто, например, вибрацией жидкого металла.

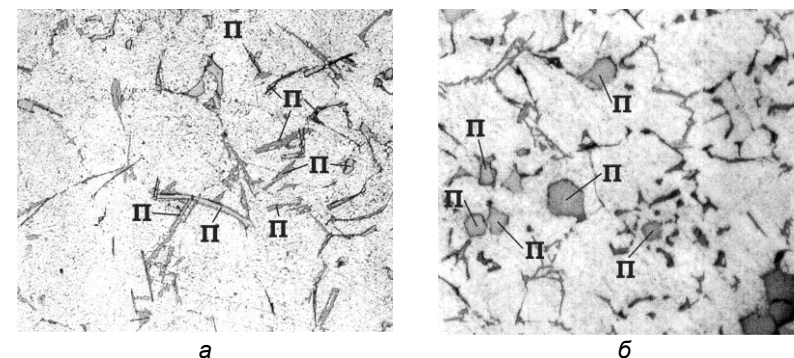
Увеличение скорости образования центров кристаллизации при неизменной скорости их роста ведет к измельчению кристаллов в затвердевшей отливке. В предложенной модели кристаллизации жидкости скорость роста кристаллов не должна существенно зависеть от перемешивания жидкости, в том числе за счет вибрации, потому что рост образовавшихся зародышей кристаллизации происходит как за счет присоединения кластеров с весьма широким интервалом разности фаз, так и в результате осаждения на зародышах отдельных атомов межкластерной разупорядоченной зоны. Кроме того, для присоединения кластеров к

зародившимся кристаллам требуется значительно меньшее переохлаждение для образования боковой поверхности зародышей кристаллизации типа двумерных на растущем кристалле по сравнению с формированием центров кристаллизации. И, следовательно, к центру кристаллизации могут присоединяться кластеры со значительно меньшей разностью фаз, чем необходимо для образования этого центра, которых во много раз больше, чем кластеров способных образовывать зародыши кристаллизации.

Таким образом, считая, что при вибрации жидкости скорость роста кристаллов существенно не изменяется по сравнению со спокойной жидкостью, а число центров кристаллизации растет за счет увеличения вероятности встречи кластеров с разностью фаз колебаний атомов порядка $\pi/4$, можно было ожидать измельчение кристаллов в затвердевшей отливке в условиях вибрационного воздействия.

Такой механизм кристаллизации не требует больших вибрационных мощностей для измельчения кристаллов отливки, так как увеличение вероятности встречи благоприятных для кристаллизации кластеров может быть обеспечено вибраторами небольшой мощности.

На рисунке 5 показано измельчение первичных кристаллов алюминиевого сплава, полученное в наших опытах при использовании малогабаритного вибратора, показанного на рисунке 6.



*Рис.5. Микроструктура затвердевающего силумина:
а – с вибрацией, б – без вибрации.
П – первичные кристаллы*

В тоже время, следование представлениям об обламывании дендритов, как фактора, определяющего измельчение зерен по средством вибрации жидкости, не подтверждается опытами, проведенными на чистых металлах, в частности алюминии, вибрационная обработка которого согласно [19] измельчает зерно, снижает газосодержание и пористость. Не подтверждаются эти представления технологией вибрационной обработки жидкого расплава в ковше перед заливкой его в литейную форму. Эта технология позволяет

исключить вибрационное воздействие на литейную форму и рекомендуется е авторами к широкому внедрению в производство. И в тоже время такая обработка тоже увеличивает вероятность встречи кластеров, контакт которых может привести к образованию критического зародыша кристаллизации.

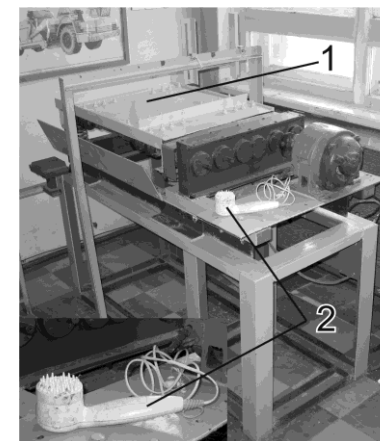


Рис. 6. Фотография вибрационного стола (1) и малагабаритного вибратора (2)

Выводы:

Предложен кластерный механизм измельчения зерен при вибрационном воздействии на жидкие металлы и сплавы.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ:

1. Eskin G. I., Ultrasonics Sonochemistry Vol. 8, no. 3 , 2001pp 319-325
2. Eskin G. I., Ultrasonic Treatment of Light Alloy Melts, Gordon and Breach, Amsterdam 1998.
3. H. Xu, X. Jiana, Meeka T., Han Q., Materials Letters vol 58 2004 pp. 3669–3673
4. Jian X. et al Scripta Materialia, 2006, v 54, n 5, pp 893-896
5. H. Xu, X. Jiana, Thomas T. Meeka, Qingyou Han Materials Letters, 2005, vol. 59, pp. 190-193
6. RADJAI A., Miwa K., Metallurgical And Materials Transactions A Vol. 31a, 2000, p 755-762
7. Yoon E.P. et al , Materials Science Forum, v 475-479 ,1998, pp 320-332
8. Mizutani Y. et al Materials Transactions, v 45, n 6,2004, pp 1944-1948

9. Mizutani Y. et al Materials Transactions, v 45, n 6,2004, pp 1939-1943
10. Vives C. Metallurgical and Materials Transactions B, vol 27B, n 3,1996, pp 445-455
11. Vives, C. Metallurgical and Materials Transactions B ,vol 27B, no 3,1996, pp 457-64
12. F. C. Robels Hernandez, J. H. Sokolowski, Journal of Metals, 2005, p 48-52
13. Product manual, Agree series mechanical shakers, LAB Equipments, Franklin Park IL USA
14. Campbell J., International Metals reviews, Vol 26, no. 2 ,1981, pp 71-108
15. Fisher T. P., British Foundryman vol. 66 No. 3, 1973, pp 71-84
16. Bast et al, Advanced engineering materials, 2004, vol 6, no. 7 pp 550-554
17. Abu-Dheir N et al. Solidification of aluminum alloys, TMS,2004 pp 361-368
18. Abu-Dheir N., Khraisheh M., Saito K., Male A., Mater. Sci. Engg. A, vol A393w 2005, pp 109-117.
19. Dommaschk C., Ph.D. Thesis, University of Freiberg,Germany (2003).
20. R.M. Pillai et al. Journal of Materials Processing Technology, vol 146 2004,338–348
21. Kocatepe K., Burudett C. F., J. Mater. Sci. Vol. 35, 2000, pp 3327-3335.
22. Bast et al, Advanced engineering materials, 2004, vol 6, no. 7 pp 550-554
23. Abu-Dheir N et al. Solidification of aluminum alloys, TMS,2004 pp 361-368
24. J. Deshpande. The Effect of Mechanical Mold Vibration On the Characteristics of Aluminum Alloys, 2006. p. 113.
25. Физический энциклопедический словарь: В 5 т. // Гл. ред. Б. А. Введенский. – М.: Сов. Энциклопедия. - Т. 5: Спектр – Яркость. – 1966. – 575 с.
26. О кластерной модели строения металлических расплавов / В. И. Большаков, Г. М. Воробьев, Л. С. Кривуша, И. А. Тютюрев, Н. А. Ротт // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – Дніпропетровськ: ПДАБА, 2008. – № 4–5. С. 8–12.
27. Гаврилин В. И. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов / Гос. ун-т. Владимир. 2000. – 260 с.