

УДК 624.74.01

СИНЕРГЕТИКА ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ПРОЧНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТЫХ СМЕСЕЙ

В.А. Смолко, Е.Г. Антошкина

В статье рассмотрены физико-химические процессы, протекающие при формировании структуры и прочности синтетических песчано-глинистых смесей с позиции термодинамики неравновесных процессов. Получена система феноменологических уравнений структурообразования синтетических песчано-глинистых смесей, устанавливающих линейные соотношения между термодинамическими потоками и силами.

Ключевые слова: синергетика, термодинамика неравновесных процессов, синтетические песчано-глинистые смеси

Синергетический подход к формированию структуры и прочностных характеристик смесей приводит к необходимости рассмотрения макроскопических состояний системы, в которой протекают параллельно-последовательные физико-химические процессы с позиции термодинамики необратимых процессов (ТНП), т.к. синтетические смеси относятся к диссипативным системам [1].

Структурные превращения смеси на любой стадии технологического процесса можно рассматривать как переход системы из одного состояния в другое, обусловленное действием термодинамических движущих сил всех процессов, происходящих в системе. В этом случае приращение энтропии системы будет представлять сумму $dS = d_e S + d_i S$, где $d_e S$ – изменение энтропии, вызванное обменом с окружающей средой; $d_i S$ – изменение энтропии внутри системы обусловленное необходимыми процессами (химическими реакциями, диффузией, и т.д.), имеющими место в смеси. При этом в ней возможно возникновение и существование структур, часть из которых может оказаться устойчивой в данных условиях. Исходя из этого, с позиции ТНП, рассмотрено изменение энтропии полиморфных превращений кварца синтетических песчаных смесей. Количественный расчет $d_i S$ в условиях быстрого реального нагрева смеси после заливки металлом формы и последующего охлаждения весьма затруднен, так как требует детальной информации по температурному режиму нагрева и охлаждения смеси, а также по кинетике всех процессов полиморфных превращений в политермических условиях (нагрев – охлаждение). Проведен расчет ΔS_i (Дж/моль · К) для нескольких различных вариантов протекания процесса. Оценка величины изменения энтропии (ΔS_i) при энантиотропных превращениях кварца показала, что она соизмерима с величиной изменения энтропии ΔS_e из окружающей среды, которая для 1 моль SiO_2 равна

$\Delta S_e = 1,49 \cdot \alpha_2$, где α_2 – степень превращения α -кварца в α -тридимит. Поэтому следует учитывать величину ΔS_i при оценке изменений термодинамических параметров смеси при её нагревании и охлаждении.

На основе термодинамики неравновесных процессов, с учетом протекающих химических и структурных превращений получена система феноменологических уравнений, устанавливающих линейные соотношения между термодинамическими потоками (скоростями) и силами (сродствами):

$$\begin{aligned} I_\xi &= L_{\xi\xi} \cdot X_\xi + L_{\xi\eta} \cdot X_\eta \\ I_\eta &= L_{\eta\xi} \cdot X_\xi + L_{\eta\eta} \cdot X_\eta, \end{aligned}$$

где $I_\xi = \frac{1}{v_\xi} \cdot \frac{dn_\xi}{d\tau}$ – скорость химической реакции (ОВР, поликонденсации связующего и т.п.), записанная в форме соответствующей методу Де Донде;

$$I_\eta = \frac{1}{v_\eta} \cdot \frac{d\Omega}{d\tau} \text{ – скорость структурообразования;}$$

$X_\xi = \frac{A_\xi}{T}$ – термодинамическая движущая сила структурообразования (структурное сродство);

$L_{\xi\xi}$ и $L_{\eta\eta}$ – феноменологические коэффициенты, определяющие соответственно химическую и структурную составляющие системы;

$L_{\xi\eta}$ и $L_{\eta\xi}$ – феноменологические коэффициенты, определяющие перекрестные эффекты взаимодействия соответственно химических и структурных процессов [2].

Уравнения, определяющие параметры X_ξ и X_η позволяют оценить эффекты химических и структурных превращений при условии, что выполняется принцип взаимности Онзагера-Казимира (принцип макроскопической совместимости), согласно которому матрица коэффициентов симметрична, то есть $L_{\xi\eta} = L_{\eta\xi}$ [3].

Наличие диффузионных потоков интенсивности, самоорганизация и структурирование в ПГС были верифицированы экспериментально измерением электрической ёмкости, как интегральной характеристики, с помощью автоматического моста переменного тока Р 5079 стандартных образцов смеси диаметром и высотой 50 мм, при их эволюции в открытом и замкнутом пространстве во времени с момента их формирования уплотнением на копре.

Электрическая ёмкость $C = \frac{\varepsilon S}{4\pi d}$, где C – электрическая ёмкость, S – диэлектрическая проницаемость, d – расстояние между обкладками конденсатора. Диэлектрическая проницаемость ε воды, в зависимости от толщины пленки, изменяется в широких пределах, так по данным [2] ε_{H_2O} для пленки толщиной 0,5 мкм она равна 16, а для 0,19 мкм соответственно 5, при этом изменяется теплопроводность и плотность воды в несколько раз.

В случае, когда смесь находилась в открытом пространстве, происходило резкое уменьшение емкости с 72–74 нФ до 24–36 пФ, то есть на три порядка в течение 42 часов, это вызвано прежде всего наличием потока интенсивности – стока влаги, ее испарением, как с поверхности, так и влаги из внутренних областей образца. Наличие данного потока превалирует над другими потоками, в частности диффузионными, что и изменяет диэлектрическую проницаемость смеси.

В процессе структурообразования и самоорганизации в замкнутом пространстве, величина C за этот же период уменьшается с 60–61 нФ до 40–42 нФ всего на 66–68 %, при этом наблюдаются автоколебательные диффузионные, флуктационные процессы синусоидальной формы, в начале колебания протекают с малой амплитудой в течение 110–120 мин, далее наблюдаются автоколебания с большей частотой и периодами колебаний 20 мин, которые продолжаются в течение 140–150 мин, а дальше они замедляются и по истечению 4–4,5 часов прекращаются, и процесс экспоненциально затухает.

Самоорганизация смеси сопровождается процессами перераспределения влаги, взаимодействием поверхностных слоев на зернах песка, набуханием глинистой составляющей, пептизацией, диспергированием и другими процессами. Необходимо отметить, что автоколебания химико-структурных превращений смесей в замкнутом пространстве связаны также с процессами структурообразования – деструкции, протекающими при самоорганизации смесей [4].

Следовательно, формирование структуры смесей по самой своей природе является альтернативным процессом типа «структурообразование – деструкция», в котором локальные разрушения системы «каталитически» инициируют развитие ее макроскопической плотности, когда любой акт деструкции локально увеличивает энергию данного объема системы, но затем она начинает убывать, а прочность в этом объеме соответственно возрастает. Такой процесс по своей сущности адекватен автокаталитическим реакциям Белоусова-Жаботинского, являющихся примером пространственно-временной диссипативной структуры.

Исследования величины электрической емкости, а также эксперименты по определению величины вызванной поляризации (ВП), которая заключается в возникновении остаточных потенциалов при пропускании электрического тока через синтетические смеси, позволили выявить внутренние самоорганизующиеся процессы и изменение энтропии d_iS , обусловленное внутренними превращениями (полиморфными, диффузией, химическими, структурированием и т.д.). Полученные феноменологические уравнения структурирования с использованием ТНП и экспериментальные данные указывают, что синтетические смеси – это полиминеральные, дисперсные, гетерогенные, термодинамически неравновесные синергетические самоорганизующиеся системы, обладающие многофункциональностью физико-химических и технологических свойств.

В процессе формообразования (стержня или формы) в смесях под действием внешних воздействий (уплотнения) любой природы имеет место возникновение временных и пространственных структур (вынужденная организация). После выемки модели или стержня из оснастки происходит самоорганизация смеси, вызванная формированием пространственно-временных структур за счет возникновения флуктуаций, новых межмолекулярных и химических связей и разрывом старых, диффузией, гидратацией, диспергированием, образованием кластеров, блобов и т.д. Эти две стадии эволюции смеси в дальнейшем и определяют служебные свойства форм и стержней, как конструкций для заливки металлом, обеспечивающих получение качественных отливок.

Библиографический список

1. Штакельберг, Д.И. Термодинамика структурообразования водно-силикатных дисперсных материалов / Д.И. Штакельберг. – Рига: Зинатне, 1984. – 200 с.
2. Штакельберг, Д.И. Самоорганизация в дисперсных системах / Д.И. Штакельберг, М.М. Сычев. – Рига: Зинатне, 1990. – 175 с.
3. Хакен, Г. Информация и самоорганизация: макроскопический подход к сложным системам / Г. Хакен. – М.: Мир, 1991. – 240 с.
4. Антошкина Е.Г. Процессы формирования прочности песчаных формовочных и стержневых смесей / Е.Г. Антошкина, В.А. Смолко // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – 2012. – Вып. 18. – № 15 (274). – С. 6–9.

[К содержанию](#)