

## Самопроизвольные процессы, реализуемые в условиях градиентов термодинамических и физико-химических характеристик литейной формы

*В составе технологии литья по ледяным моделям предложен цикл самопроизвольных процессов, протекающих благодаря образованию градиентов параметров этих процессов. Для ресурсосберегающих технологий следует найти условия, при которых градиент появляется вполне естественным путём без дополнительных затрат работы. Показаны образцы блоков ледяных моделей для отработки процессов литья. Прогнозируется распространение рассмотренных технологий и материалов в безотходном производстве будущего.*

**Ключевые слова:** самопроизвольные процессы, формовка, песчаная форма, ледяная модель, криотехнология, безотходное производство, низкотемпературное воздействие, градиент

Литейная форма как термодинамическая система всесторонне описана в фундаментальных работах А. И. Вейника [1]. Второе начало термодинамики, обобщая наблюдаемые в природе закономерности, утверждает, что все процессы самопроизвольно (сами по себе, без затраты работы) идут только в одном направлении: теплота переходит от горячего тела к холодному, а не наоборот; газ всегда стремится занять весь предоставляемый ему объем, и никогда самопроизвольно не сжимается; газы и жидкости проникают друг в друга и смешиваются, но никогда самопроизвольно не разделяются. Самопроизвольные (спонтанные) процессы ведут к уменьшению и исчезновению разности температур, разности давлений и разности концентраций, приближая систему к состоянию равновесия. Для получения полезной работы всегда необходимо иметь разность потенциалов – градиент какой-либо величины – температуры, давления и т. д. [2].

Интенсивное развитие холодильной техники сделало холод в настоящее время экономически и технически доступным в больших масштабах, всё шире открывая возможности использования низких температур для создания таких градиентов в технологических процессах, при этом включая изменение агрегатного состояния вещества [3]. Природный холод использовали издавна, например, для замораживания грунтовых вод, при консервации пищи и закалке стали. Явление замораживания воды при быстром испарении её в вакууме позволило Д. Лесли (1810 г.) построить первую установку для получения искусственного льда, а в 1875 г. К. Линде создал аммиачную компрессорную холодильную машину, положившую начало современной криотехнологии.

Особенностью ряда самопроизвольно протекающих при низких температурах промышленных химических процессов является то, что энергия для инициирования процесса черпается из самой системы [3]. В предложенных ниже примерах холод используется для реализации процессов, в которых понижение температуры приводит к изменению агре-

гатного состояния вещества, иначе говоря, эффективность использования холода основана скорее на физических, чем на химических явлениях.

Одна из трактовок второго начала термодинамики звучит так, что в случае протекания самопроизвольных процессов в изолированной системе энтропия системы возрастает. Например, рассматривая фазовый переход – плавление льда при 0 °С, при постоянных температуре и давлении рост энтропии объясняется уменьшением упорядоченности системы. При плавлении льда увеличивается внутренняя энергия молекул – поступательная, колебательная и вращательная. Хотя исторически энтропия была введена из других соображений, в этом случае её понимают как меру «микроскопического беспорядка».

В экологических и ресурсосберегающих концепциях будущего прогнозируют широкое использование самопроизвольных процессов, включая процессы разрушения материалов после выполнения своих функций во избежание накопления долговременных отходов [4]. Во многих случаях причинами загрязнения окружающей среды является массовое производство материалов, чуждых земной биосфере. Способ литья по ледяным моделям (ЛМ), продукты таяния которых впитываются в поры песка формы, является примером создания малоотходных процессов литья по разовым моделям без органических материалов в соответствии с вышеупомянутыми концепциями [4, 5]. Эта криотехнология при самопроизвольном таянии льда в песчаной форме с температурой > 0 °С приближает процесс литья к безвредному обмену веществ и теплоты с окружающей средой [6].

Научной школой проф. Шинского О. И. в процессе разработки теоретических и технологических основ рассматриваемых процессов получены десятки патентов по криотехнологии песчаной формовки, начиная с авторского свидетельства СССР [7] на разовую модель, состоящую из льда и наполнителя. Агрегатные переходы воды при такой формовке (из жидкого в твёрдое при замораживании модели, снова в жидкое – таяние ЛМ при освобождении полости литейной

формы, а затем испарение влаги при сушке песчаной формы) в какой-то мере подобны кругообороту воды в природе [8]. Для ряда процессов с ЛМ вода на 30...90 и формовочная смесь до 90 % могут использоваться многократно.

В стремлении приблизиться к безотходной технологии, процессы формовки обрабатывали на примере сыпучих смесей, виброуплотняемых аналогично сухому песку при ЛМ и приготовленных смешиванием сухого песка с порошками таких кристаллогидратных связующих, как гипс и (или) портландцемент [9]. При этом сухая смесь опиралась на полутвёрдое покрытие ЛМ, в котором происходило твердение такого связующего, нанесённого в виде порошка слоем до 3 мм.

Это покрытие наносили на ЛМ в виде порошковой краски. Оно удерживается на ЛМ электростатическими силами [10, 11] за счёт положительного электростатического заряда на поверхности льда, возникающего вблизи его температуры плавления, и отрицательного заряда, свойственного (от природы) минеральным частицам [12], что служит одним из примеров использования разности потенциалов. Нанесение порошка покрытия сопровождается самопроизвольной конденсацией влаги из окружающего воздуха на поверхности охлаждённого контактом со льдом слоя порошка (при температуре ниже точки росы), или прибегали к ускоренному увлажнению распылением в контакте с ЛМ аэрозоля как жидкостно-воздушной дисперсии. При этом использовали градиент влагосодержания в воздухе цеха и в контактной зоне с покрытой порошковой моделью. Кроме того, инициировали конвективные потоки охлаждённого льдом воздуха, облегчающие осаждение на ней влаги.

Также в состав такой дисперсии или материала ЛМ для ускорения схватывания и твердения гипса или цемента желательным добавлением известных материалов. После нанесения покрытия на ЛМ её помещали в контейнерную опоку и засыпали сухой смесью [13], типовой состав которой приведён в патенте [9], а несложная методика по её гранулометрической оптимизации – в патенте [14]. Затем формовочный материал виброуплотняли, он обжимал и уплотнял покрытие ЛМ, усиливая внутреннее трение и оставляя его в состоянии трения покоя частиц, уплотнённых вибрацией, значение которого превышает внутреннее трение частиц в движении. Последующее сочетание почти одновременно протекающих трёх операций (плавление ЛМ, удаление фильтрацией её расплава в поры формы и твердение песчаной оболочки на глубину фильтрации) даёт преимущество (по сравнению с традиционным литьём по выплавляемым моделям) в том, что песчаная оболочка твердеет под воздействием расплава разовой модели при её удалении из полости формы [4].

Наиболее экономичны самопроизвольные плавление и фильтрация. Первое – результат влияния температурного градиента между льдом и формовочным материалом. Вторая – обусловлена капиллярными и сорбционными процессами [6] (с градиентом влажности), хотя также отработан вариант её интенсификации (принудительная фильтрация) с вакуумированием песчаной формы. Для ускорения схваты-

вания и твердения формы с гипсом возможен её нагрев до 40...46 °С, а с цементом – до 80...100 °С [15]. Сам же гипс при экзотермической реакции гидратации также самопроизвольно нагревается, и нагрев до указанной температуры ускоряет твердение.

Характер рассматриваемой фильтрации обладает признаками физической и химической адсорбции или хемосорбции. При хемосорбции между адсорбатом и частицами адсорбента на поверхности протекает химическая реакция с образованием нового соединения – кристаллогидратного камня вследствие гидратации гипса или цемента. При физической адсорбции адсорбат стремится, не меняя своей химической природы, самопроизвольно занять всю поверхность адсорбента. Вода способна самопроизвольно подняться в капиллярно-пористой среде песчаного слоя на 0,4-0,6 м, что обычно наблюдается у берегов естественных водоёмов при подъёме влаги на такую высоту от уровня воды. Однако введением гелеобразователя в состав модели или образованием его в твёрдой оболочке доступно регулирование глубины пропитки путём изменения проницаемости стенки формы. Образование кристаллогидратов также снижает пористость последней. Аналогично действует кольматация – закупоривание поверхностного слоя формы нефильтратом из крупных частиц расплава модели, термин взят из технологии применения буровых растворов для строительства скважин.

После заливки металлом формы гидратационные вяжущие в составе песчаных смесей от теплового воздействия отливки в литейной форме дегидратируются (как бы повторно проходя термообработку, ранее выполненную при их изготовлении из природного минерального сырья) и могут вновь твердеть при увлажнении, что созвучно с идеей самопроизвольного разрушения после выполнения своих функций материалов и позволяет применять обратные кристаллогидратные смеси с обновлением их свежими материалами до 10 % [16]. Дегидратация и разрушение песчаной смеси от тепла отливки – это самопроизвольный процесс в системе отливка-песчаная форма в период, когда показатель прочности формы не критичен для достигнутой конструкционной прочности затвердевшей отливки.

В рассмотренном литейном процессе разрушаются из твёрдого монолитного состояния как лёд модели, так и формовочная смесь. Важность разрушения формы в период от заливки до выбивки отмечена в работе [17]. Кстати, с такой же точки зрения можно рассматривать и твердение расплава металла в отливке как его разрушение из жидкого до твёрдого при самопроизвольном остывании в форме до температуры воздуха в цехе.

В итоге в анализируемых технологиях для льда, формовочной смеси и металлического расплава создают и используют технологические условия (с термодинамическими и физико-химическими градиентами), приводящие к разрушению – трансформации этих материалов по состоянию «монолитности – текучести» [4]. В частности, функция удаления льда фильтрацией приводит к твердению сыпучей смеси, в полости из которой из жидкого состояния тверде-

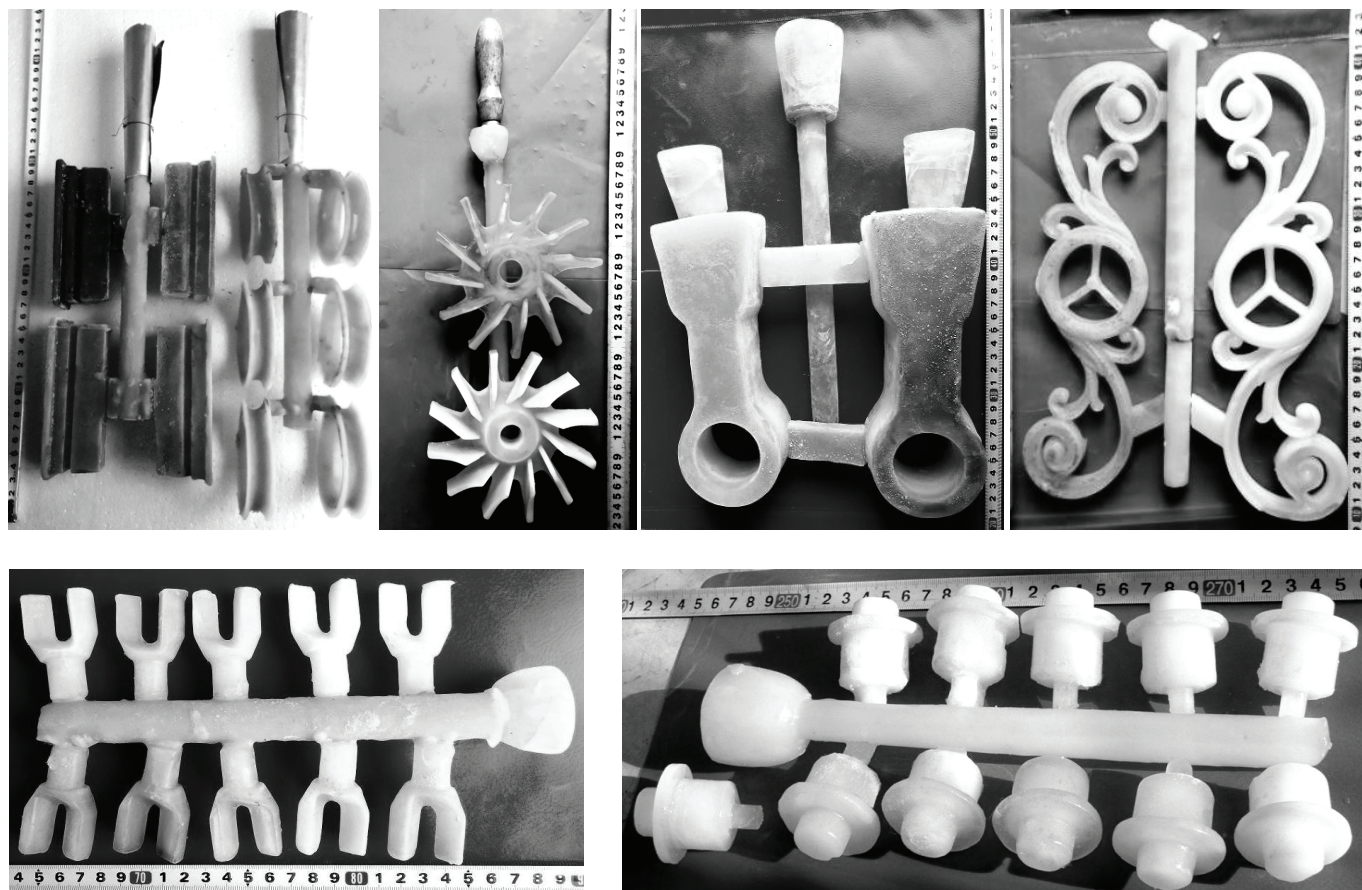
ет металл, разрушая теплом эту смесь. При этом ЛМ передаёт свою позитивную объёмную конфигурацию отливке через негативный отпечаток в виде литейной полости песчаной формы.

Хотя ЛМ давно запатентованы, но они – все еще экзотика для литейщиков. Среди примеров изделий из льда есть сообщения в прессе о серийном изготовлении на 3D-принтере маленьких ледяных копий известных архитектурных сооружений (Эйфелева башня, Тадж-Махал и т. п.) для охлаждения напитков в бокале. Хотя морозильники, которые есть почти в каждой квартире и продуктовом магазине, достигли высокого конструктивного уровня, все же они пока находятся как бы на «другой планете» от литейного цеха, так же, как менталитет литейщика и холодильщика. Для сближения их позиций покажем блоки (кластеры) ЛМ (рисунок) для отработки процессов формовки с самопроизвольно разрушающимися после выполнения технологических функций материалами.

В статье предложен цикл самопроизвольных процессов, в той или иной мере протекающих благодаря образованию градиентов их параметров. Среди таких процессов: плавление ЛМ в песчаном наполнителе комнатной температуры, капиллярный транспорт путем фильтрации талой модели в поры формовочной смеси из зерен с гидрофильной поверхностью с осаждением частиц связующего (или отвердителя) из талой жидкости в оболочковом слое. Такое движение влаги идёт в капилляре, пока его не закупорит, затем – в следующем, равномерно распределяя влагу в порах формы, а само связую-

щее – только не глубже 0,5-3,0 мм. Вакуумируемая литейная форма эти явления усиливает. На воздухе комнатной температуры поверхность ЛМ, покрытая порошком с температурой ниже точки росы (точки инея), конденсирует (намораживает) на себе влагу из воздуха. Также к самопроизвольным процессам относятся: гравитационная засыпка сыпучего наполнителя в контейнерную опоку, твердение смеси (ХТС) при увлажнении фильтрующейся жидкостью сухой сыпучей смеси с порошком гидратационных связующих, термическая регенерация таких смесей нагреванием теплом отливки. Гравитационное самопроизвольное высыпание несвязанной песчаной смеси через отверстие внизу контейнера оставляет на его дне затвердевшую оболочку или охлаждающую отливку.

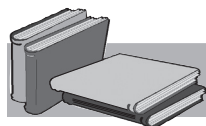
С ростом вычислительной мощи компьютеров прогнозируется объединение безвредных для окружающей среды материалов и ресурсосберегающих технологий в единую базу данных для виртуального моделирования, отработки их «под ключ» и замены сомнительных по экологии и экономичности производственных процессов. Полезны подходы к решению проблемы попыткой идти от следствия к причине, от разработки универсального набора самопроизвольно протекающих процессов и разрушающихся отходов к изменению технологий для создания «градиентного механизма» и «продуцирования» этих отходов. Для малозатратных процессов следует найти условия, при которых градиент появляется вполне естественным путём, без затраты работы с нашей



Примеры блоков, содержащих от двух до десяти ледяных моделей. Модели выполнены инж. Ивановым Ю. Н.

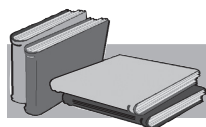
стороны за счёт «потенциалов» параметров окружающей среды [2]. Такие условия существуют в поле тяжести, при неоднородности системы, например по плотности, теплосодержанию и т. п. Междисциплинарное объединение химического, физического, экономического и экологического уровней станет значимым шагом в эволюции компьютерного моделирования такого рода технологий и материалов, которые составят основу безотходного производства будущего.

Кроме того, тесная взаимосвязь физических, химических и биологических явлений позволяет утверждать, что исследование эффекта криовоздействия в любой конкретной области может привести к фундаментальным открытиям, что, в свою очередь, необходимо для создания новых технологий, в том числе с комбинированием низко- и высокотемпературных воздействий [3], примеры которых описаны в этой статье.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Вейник А. И. Термодинамика литейной формы / А. И. Вейник. – М.: Машиностроение, 1968. – 335с.
2. Минин В. Н. Самопроизвольные процессы / В. Н. Минин. – Журнал русской физической мысли. – 2011. - № 1-12. – С. 49-66.
3. Третьяков Ю. Д. Низкотемпературные процессы в химии и технологии / Ю. Д. Третьяков // Современное естествознание: энциклопедия / Гл. ред. В. Н. Соيفер. Современные технологии. - М.: Магистр-Пресс, 2000-2001. – Т. 10. – С. 174-180.
4. Дорошенко В. С. Материалы, разрушающиеся после выполнения своих функций в формовочных процессах // Литейное производство. – 2015. – № 9. – С. 15-17.
5. Дорошенко В. С. Криотехнология литья по ледяным моделям // Там же. – 2013. – № 3. – С. 16-20.
6. Дорошенко В. С. О системе мониторинга процесса литья по ледяным моделям / В. С. Дорошенко // Литейное производство. – 2014. – № 5. – С. 11-16.
7. А. с. № 1121089 СССР, МКИ В22 С7/00. Неразъемная замороженная модель для низкотемпературной формовки / О. И. Шинский, В. И. Московка, В.А. Шевченко и др. – Оpubl. 1984, Бюл. № 40.
8. Дорошенко В. С. Что может быть экологичнее воды? Криотехнология получения металлических отливок по ледяным моделям / В. С. Дорошенко // Литье и металлургия – 2012. – № 2. – С. 45-50.
9. Патент № 83891 України, МПК В22С9/04, В22С 7/00. Спосіб виготовлення ливарних форм по легкоплавких моделях / О. Й. Шинський, В. С. Дорошенко – Оpubl. 2008, Бюл. № 16.
10. Патент № 82026 України, МПК В22С 7/00. Спосіб нанесення порошкової фарби на крижану модель / О. Й. Шинський, В. С. Дорошенко. – Оpubl. 25.07.2013, Бюл. № 14.
11. Патент № 88304 України, МПК В22С 7/00. Спосіб нанесення покриття на охолоджену модель / О. Й. Шинський, В. С. Дорошенко – Оpubl. 12.10.09, Бюл. № 19.
12. Дорошенко В. С. Нанесение порошковых красок на ледяные литейные модели, применяемые для получения отливок из металла / В. С. Дорошенко // Экология и промышленность России. – 2011. – № 3. – С. 10-13.
13. Патент № 81726 Україна, МПК В22С 9/00, 9/02, 9/06. Спосіб засипання модельних блоків піском у контейнері / О. И. Шинський, В. С. Дорошенко. – Оpubl. 2008, Бюл. № 2.
14. Патент № 83018 України, МПК В22С 9/02. Суха формувальна суміш, що ущільнюється в сипкому стані / О. И. Шинський, В. С. Дорошенко. – Оpubl. 27.08.2013, Бюл. № 16.
15. Патент № 91197 України, МПК В22С 9/02. Спосіб фільтраційного формування / О. И. Шинський, В. С. Дорошенко – Оpubl. 25.06.2014, Бюл. № 12.
16. Гамов Е. С. Расчёт освежения оборотных кристаллогидратных самотвердеющих смесей // Литейное производство. – 1978. – № 2. – С. 16-17.
17. Дорошенко С. П. О двух важнейших проблемах песчаной формы / С. П. Дорошенко // Литейное производство. – 2001. – № 4. – С. 26-27.



## REFERENCES

1. Vejnik A. I. Termodinamika litejnoj formy./ A. I. Vejnik. – M.: Mashinostroenie, 1968. – 335 s.
2. Minin V. N. Samoproizvol'nye processy / V. N. Minin // Zhurnal Russkoj Fizicheskoj Mysli. – 2011. – № 1-12. – P. 49-66.
3. Treť'jakov Ju. D. Nizkotemperaturnye processy v himii i tehnologii / Ju. D. Treť'jakov // Sovremennoe estestvoznanie: jenciklopedija / Gl. red. V. N. Sojfer. T. 10. Sovremennye tehnologii. – M.: Magistr-Press, 2000 – 2001. – P. 174-180.
4. Doroshenko V. S. Materialy, razrushajushhiesja posle vypolnenija svoih funkcij v formovochnyh processah / V. S. Doroshenko // Litejnoe proizvodstvo. – 2015. – № 9. – P. 15-17.
5. Doroshenko V. S. Kriotehnologija lit'ja po ledjanym modeljam / V. S. Doroshenko // Litejnoe proizvodstvo. – 2013. – № 3. – P. 16-20.
6. Doroshenko V. S. O sisteme monitoringa processa lit'ja po ledjanym modeljam / V. S. Doroshenko // Litejnoe proizvodstvo. – 2014. – № 5. – P. 11-16.
7. A. s. № 1121089 SSSR, MKI V22 S7/00. Nerazemnaja zamorozhennaja model' dlja nizkotemperaturnoj formovki / O. I. Shinskij, V. I. Moskovka, V.A. Shevchenko i dr. Opubl. 1984. Bjul. № 40.

8. *Doroshenko V. S.* Chto mozhet byt' jekologichnee vody? Kriotehnologija poluchenija metallicheskih otlivok po ledjanyh modeljam / V. S. Doroshenko // Lit'e i metallurgija. – 2012. – № 2. – P. 45-50.
9. Patent № 83891 Ukraїni, MPK V22S9/04, V22S 7/00. Sposib vigotovlennja livarnih form po legkoplavkih modeljah / O. J. Shins'kij, V. S. Doroshenko – Opubl. 2008, Bjul. № 16.
10. Patent № 82026 Ukraїni, MPK V22S 7/00. Sposib nanesennja poroshkovoї farbi na krizhanu model' / O. J. Shins'kij, V. S. Doroshenko. – Opubl. 25.07.2013, Bjul. № 14
11. Patent № 88304 Ukraїni, MPK V22S 7/00. Sposib nanesennja pokrittja na oholodzhenu model' / O. J. Shins'kij, V. S. Doroshenko – Opubl. 12.10.09, Bjul. № 19.
12. *Doroshenko V. S.* Nanesenie poroshkovyh krasok na ledjanye litejnye modeli, primenjaemye dlja poluchenija otlivok iz metalla / V. S. Doroshenko // Jekologija i promyshlennost' Rossii. – 2011. – № 3. – P. 10-13.
13. Patent № 81726 Ukraїna, MPK V22S 9/00, 9/02, 9/06. Sposib zasipannja model'nih blokiv piskom u kontejneri / O. I. Shins'kij, V. S. Doroshenko – Opubl. 2008, Bjul. № 2.
14. Patent № 83018 Ukraїni, MPK V22S 9/02. Suha formuval'na sumish, shho ushil'njuet'sja v sipkomu stani / O. I. Shins'kij, V. S. Doroshenko. – Opubl. 27.08.2013, Bjul. № 16.
15. Patent № 91197 Ukraїni, MPK V22S 9/02. Sposib fil'tracijnogo formuvannja / O. I. Shins'kij, V. S. Doroshenko. – Opubl. 25.06.2014, Bjul. № 12.
16. *Gamov E. S.* Raschet osvezhenija oborotnyh kristallogidratnyh samotverdejshhijh smesej / E. S. Gamov // Litejnoe proizvodstvo. – 1978. – № 2. – P. 16-17.
17. *Doroshenko S. P.* O dvuh vazhnejshih problemah peschanoj formy / S. P. Doroshenko // Litejnoe proizvodstvo. – 2001. – № 4. – P. 26-27.

### Анотація

*Дорошенко В. С.*

Мимовільні процеси, що реалізуються в умовах градієнтів термодинамічних і фізико-хімічних характеристик ливарної форми

*У складі технології лиття за крижаними моделями запропоновано цикл мимовільних процесів, що протікають завдяки створенню градієнтів параметрів цих процесів. Для ресурсозберігаючих технологій слід знайти умови, за яких градієнт з'являється цілком природним шляхом без додаткових витрат роботи. Показані зразки блоків крижаних моделей для відпрацювання процесів лиття. Прогнозується поширення розглянутих технологій і матеріалів в безвідходному виробництві майбутнього.*

### Ключові слова

*мимовільні процеси, формування, піщана форма, крижана модель, кріотехнології, безвідходне виробництво, низькотемпературний вплив, градієнт*

### Summary

*Doroshenko V. S.*

Spontaneous processes implemented under conditions of gradients of thermodynamic and physico-chemical characteristics in mold

*The period of spontaneous processes those are taken place due to creation of parameters' gradients are proposed as a part of ice molds casting. For resource-saving technologies we have to find the conditions providing the gradient creation naturally without additional work. The examples of ice models blocks for developing the casting processes are shown. The distribution of considered technologies and materials in future non-waste industry is predicted.*

### Keywords

*spontaneous processes, molding, sand mold, ice pattern, cryotechnology, waste-free manufacturing, low-temperature impact, gradient*

Поступила 12.11.2015