

УДК 621.742.4

И.Е. Илларионов

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТЫХ СМЕСЕЙ

Чебоксарский политехнический институт (филиал) ГОУ ВПО МГОУ

Рассмотрены теоретические основы формирования физико-механических свойств песчаных смесей, энергия взаимодействия минеральных частиц с водой; пьезо- и трибоэлектрический эффекты и поверхностные явления в системе минеральная частица – вода – воздух.

Ключевые слова: песчано-глинистые смеси; энергия взаимодействия; вода; полярная жидкость; огнеупорная глина; кварцевые пески; трибоэлектрический и пьезоэлектрический эффекты; коллоидная частица; заряд мицеллы.

Введение

Песчано-глинистые формовочные смеси представляют сложную многокомпонентную капиллярно-пористую систему, минеральные частицы которой окружены водной оболочкой. На свойства смесей оказывают влияние многие факторы, среди которых существенное значение имеют влажность, количество и состав связующих материалов, степень перемешивания в бегунах, зерновой состав песка и т.д.[1-8].

Механизм формирования свойств песчано-глинистых смесей весьма сложен и недостаточно изучен, поэтому в исследованиях, как правило, преобладает эмпирический путь подбора формовочных смесей с необходимыми свойствами.

В настоящее время, характеризуемое бурным техническим прогрессом, разработка теоретических основ получения высококачественных отливок может быть осуществлена на основе глубокого изучения сложных физико-химических процессов, протекающих на границе металла с формой. Свойства самой формы, придающей отливке необходимые качества, могут быть познаны на основе глубокого изучения процессов, протекающих на границах контактирующих фаз, составляющих формовочную смесь.

1. Энергия взаимодействия между минеральной частицей и водой

Фундаментальными работами школы академика Б.В. Дерягина установлены основные закономерности взаимодействия воды с поверхностями минеральных частиц. В частности, показано активное взаимодействие ионов, входящих в кристаллическую решетку глинистых минералов с диполями воды.

Согласно взглядам современной физической химии, межмолекулярные, или Ван-дер-Ваальсовы силы, характеризующие взаимодействие между молекулами, складываются из ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий.

Ориентационное взаимодействие характерно для полярных молекул. Противоположная взаимная ориентация молекул приводит к притяжению между молекулами воды и поверхностью минеральных частичек, обладающих ионной или ковалентной (полярной) структурой. Энергия взаимодействия может быть определена с помощью закона Кулона, и для молекул, обладающих дипольными моментами, равна

$$E_0 = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{KT} \frac{1}{r^6};$$

где, μ_1 и μ_2 - дипольные моменты молекул; r - межмолекулярное расстояние. Знак минус оз-

начает, что при сближении молекул энергия понижается и, следовательно, молекулы взаимно притягиваются.

Индукционное взаимодействие связано с поляризацией поверхности минеральной частицы диполями воды (адсорбированная дипольная молекула воды индуцирует заряженным концом на поверхности частицы диполь противоположного знака и притягивается к ней).

Энергия индукционного взаимодействия определяется по формуле [1, 2]

$$E_0 = -(\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1) \frac{1}{r^6},$$

где α_1 и α_2 - поляризуемость, представляющая собой способность электронных оболочек атомов, молекул и ионов деформироваться под действием электрического поля E_1 , в результате чего молекулы минеральной частицы приобретают индуцированный дипольный момент.

Дисперсионное взаимодействие является результатом возникновения «мгновенных» диполей в атомах и молекулах при вращении электронов, т.е. смещением в любой отдельно взятый момент времени центров тяжести положительных и отрицательных зарядов, энергия дисперсионного взаимодействия определяется по А.В. Думанскому:

$$E_\alpha = -\frac{3h}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \frac{1}{r^6},$$

где ν_1 и ν_2 - собственные частоты молекул; h - постоянная Планка.

Следовательно, суммарная энергия взаимодействия между двумя молекулами составит

$$E = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{KT} + \mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1 + \frac{3h}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \right).$$

При условии взаимодействия одинаковых молекул уравнение примет вид

$$E = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{KT} + 2\mu^2 \alpha + \frac{3}{4} h \alpha^2 \nu \right].$$

Взаимодействие в системе минеральная частица – вода будет определяться свойствами как минералов, так и воды, применяемых для приготовления формовочных смесей.

Радиус действия Ван-дер-Ваальсовых сил значительно превышает размеры молекул и достигает до 0,1-1,2 мк. Б.В. Ильин приводит следующие значения величин энергий, взаимодействий поверхности кристалла, имеющего ионную решетку с полярными молекулами (кДж/моль): ориентационное взаимодействие 9,9, индукционное 0,27, дисперсионное 1,8.

2. Характеристика воды как полярной жидкости

Полярный характер связей между атомами водорода и кислорода в молекулах воды (рис. 1) усиливает влияние поверхностных сил минеральных частиц.

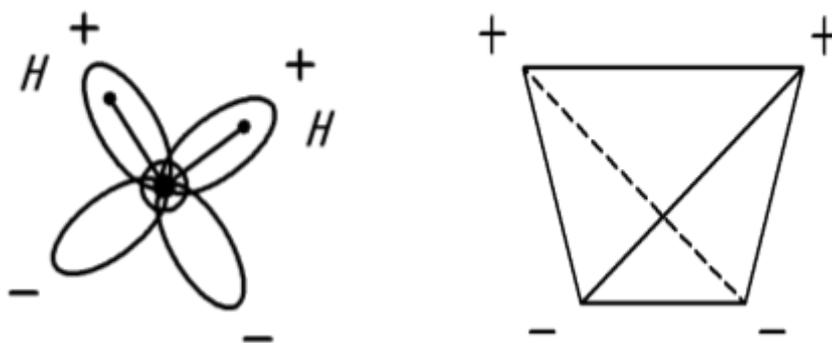
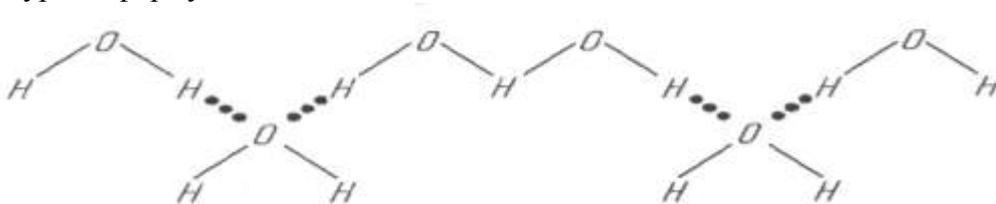


Рис. 1. Распределение элетронов в молекуле воды

Как известно, молекула воды состоит из трех атомных ядер и десяти электронов. Первая пара электронов атома кислорода (показана кружком) расположена на небольшом расстоянии от ядра, остальные образуют электронные облака, вытянутые в направлении четырех вершин тетраэдра.

В результате подобного расположения двум вершинам тетраэдра с ядрами водорода и связанными с ними двумя парами электронов придается положительный заряд, а две остальные пары электронов придают другим вершинам отрицательный заряд.

В воде атомы водорода одних молекул могут взаимодействовать с атомами кислорода других молекул посредством водородной связи. Это взаимодействие может быть представлено структурной формулой



Водородная связь обозначена точками. Энергия водородной связи составляет 5-8 ккал/моль. Дипольные строения молекул воды обуславливает ориентацию молекул (рис. 2), отвечающую их наиболее устойчивому состоянию.

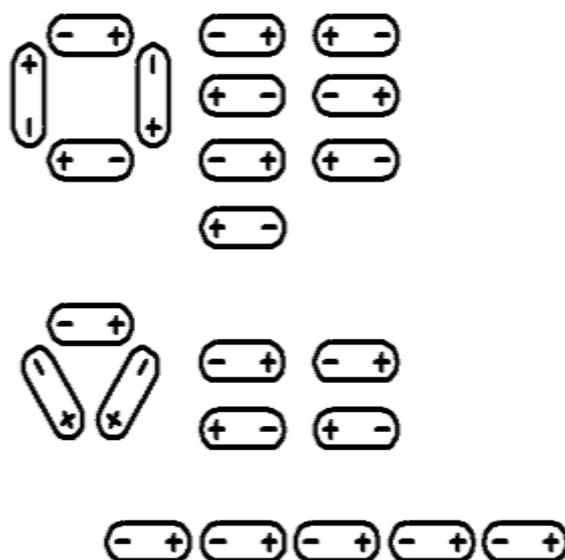


Рис. 2. Схема взаимодействия между полярными молекулами воды

Приведенные схемы взаимодействия представляют дополнительную возможность в объяснении поведения воды при соприкосновении с минеральными частицами.

3. Структурная характеристика огнеупорных глин

В большинстве случаев для приготовления формовочных смесей применяются, главным образом, кварцевые пески различных месторождений, огнеупорные глины и промышленная или хозяйственная вода.

Содержание отдельных составляющих смеси в зависимости от получения форм колеблется в значительных пределах (глина от 2 до 25%, бентонит от 2 до 10%, вода от 2 до 8%).

Изучение свойств формовочной смеси и изменение их в нужном направлении возможно на основе глубокого теоретического анализа явлений, протекающих на границах контактирующих фаз.

Глинистые минералы имеют весьма малые размеры кристаллов пластинчатой формы. Применяемые для формовочных смесей глины относятся к каолиновой (рис. 3, а) и монтмориллонитовой (рис. 3, б) группам, химический состав которых выражается соответственно формулами:



Как видно из рис. 3, кристаллические решетки обоих минералов имеют пакетное строение. Заряды структурных элементов сбалансированы и, например, для каолинита распределяются следующим образом [1, 2]: $6\text{O}^{2-}-12^-$; $4\text{Si}^{4+}-16^+$; 4O^{2-} и $2(\text{OH})^- - 10^-$ (слой общих атомов); $4\text{Al}^{3+}-12^+$; $6(\text{OH})^- - 6^-$.

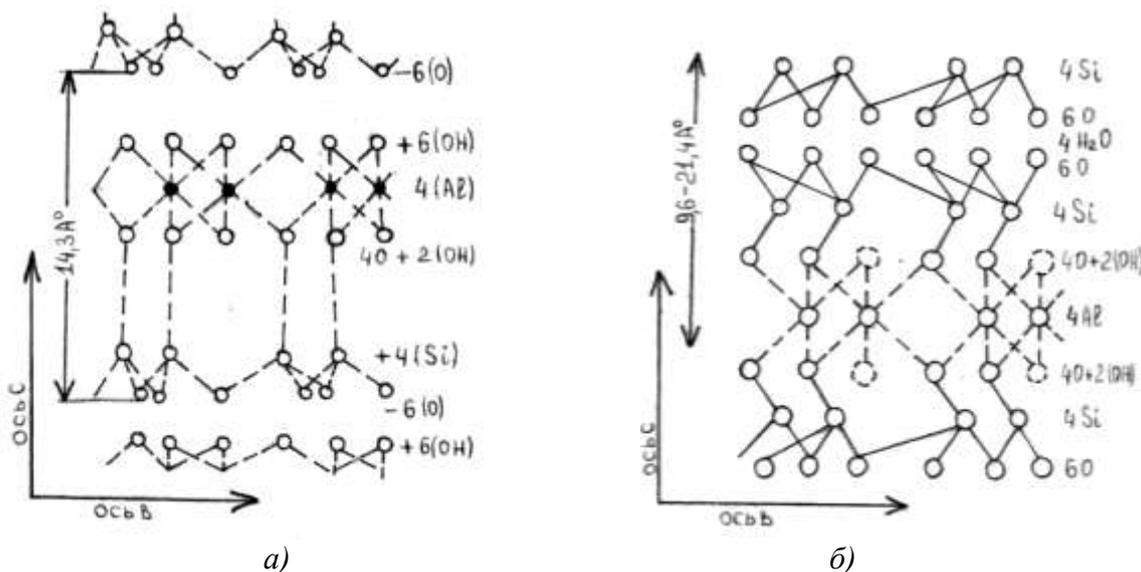


Рис. 3. Схематическое изображение структуры:
а - каолинового слоя; б - монтмориллонитового слоя

Как видно из рис. 3, а, одна часть гидроксильных групп каолинового слоя находится внутри пакета, а другая - на его поверхности. Указанное расположение гидроксильных групп оказывает влияние на температурный интервал дегидратизации глинистых минералов в процессе их сушки.

Особенностью кристаллической решетки монтмориллонита является ее подвижность в направлении к оси С. Для бентонитовых глин, имеющих монтмориллонитовую структуру, характерны большая набухаемость и емкость поглощения, достигающая до 150 экв на 100 г. сухого материала; емкость поглощения каолиновых глин составляет лишь 10-15 мг. экв.

Элементарная частица каолина или монтмориллонита представляет сложную электрическую систему, во взаимодействии которой с внешней средой, например с водой, имеют место определенные закономерности.

4. Структурная характеристика кварцевых песков

Применяемые для приготовления формовочных смесей кварцевые пески состоят из минерала кварца, имеющего тетраэдрическую структуру. В центре решетки расположен положительно заряженный ион кремния, а по углам - отрицательно заряженные ионы кислорода. Из-за нескомпенсированности зарядами кислорода поверхность кристалла будет иметь отрицательный заряд.

Таким образом, поверхность зерен кварца несет на себе заряд. Дополнительную электризацию зерна кварца приобретают при перемешивании в процессах сушки и приготовления формовочной смеси в смешивающих бегунах.

5. Пьезоэлектрический эффект формовочных материалов

Явление поляризации, наблюдаемое при механических воздействиях на зерна кварца, носит название пьезоэлектрического эффекта.

Сущность этого эффекта заключается в следующем. При механическом воздействии на кристалл кварца (рис. 4, б) поверхности его *A* и *B* заряжаются противоположными зарядами [1-3] (продольный эффект).

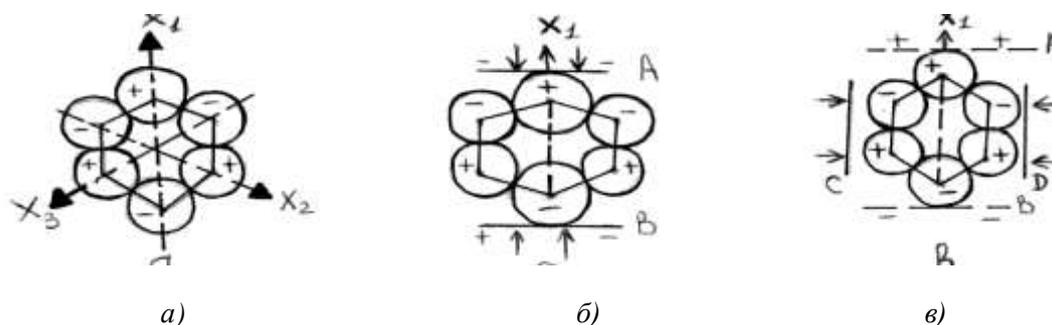


Рис. 4. Механизм возникновения электрических зарядов при пьезоэффекте кварца

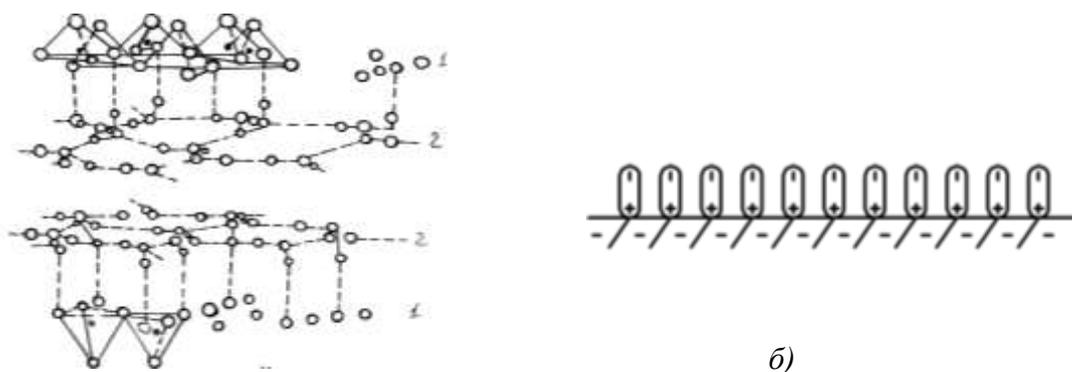
Воздействия усилий по схеме *в* приводят к возникновению на поверхности *A* и *B* зарядов, противоположных воздействию по схеме *б* (поперечный эффект).

Важно отметить наблюдающееся расширение по оси X_1 , и сжатие по оси X_2 при одновременном увеличении угла между осями X_2 и X_3 под действием электрического поля пластины, вырезанной перпендикулярно оси X (срез Кюри).

6. Трибоэлектрический эффект при приготовлении и перемешивании формовочных смесей

Одновременно с пьезоэффектом при перемешивании и пневмотранспортировке формовочных материалов в результате контактных явлений при трении на поверхности частиц формовочных материалов возникают электрические заряды. Это явление носит название трибоэлектрического эффекта, который зависит, с одной стороны, от удельного электрического сопротивления, химического состава и структуры, а также характера поверхности кварцевого песка и сопутствующих примесей, а с другой – на величину трибоэлектрического эффекта оказывают влияние и внешние факторы: влажность, температура, давление и характеристика внешнего электромагнитного поля. Продолжительность сохранения электрических зарядов, дополнительно приобретенных зернами кварцевого песка при механическом перемешивании (пьезо- и трибоэффект) в зависимости от конкретных условий, может изменяться в широких пределах.

Для упрощения рассмотрения подразумеваем, для песчано-глинистых смесей, что химическое взаимодействие на границе соприкосновения фаз не приводит к образованию новых фаз и не оказывает заметного влияния на сам процесс. В этом случае для рассматриваемой системы минеральная частица – вода связь адсорбционных молекул воды с минеральной частицей осуществляется за счет сил межмолекулярного взаимодействия, существенная роль среди которых принадлежит ориентационному взаимодействию. Под действием межмолекулярных сил происходит правильная ориентация диполей воды по отношению к поверхности минеральной частицы (рис. 5). Контурная сетка воды предложенная Хендриком и Джефферсоном, показывает связь с поверхностью глинистого минерала, осуществляемую через водород. По мере удаления от поверхности ориентации уменьшается и на некотором расстоянии от поверхности частицы ориентация диполей исчезает.



а) **Рис. 5. Конфигурная сетка воды:**
 а - кремнекислородный слой глинистого материала;
 б - ориентированные молекулы воды

На границе соприкосновения фаз образуются электрические заряды, приводящие к возникновению электрических потенциалов [1-3 и др.]. Согласно работам [1-3], минеральные составляющие формовочной смеси в коллоидном состоянии представляют собой мицеллы, состоящие из нерастворимого в воде ядра, окруженного двойным электрическим слоем.

Величина диффузного слоя d_0 мицеллы будет зависеть как от ионного обмена, так и от всех факторов, влияющих на поляризацию поверхности частицы. Следовательно, влияя на спонтанную поляризацию минеральной частицы, мы изменяем толщину электрического слоя, угол ориентации молекул воды и величину электрокинетического потенциала, что приводит к изменению свойств смеси.

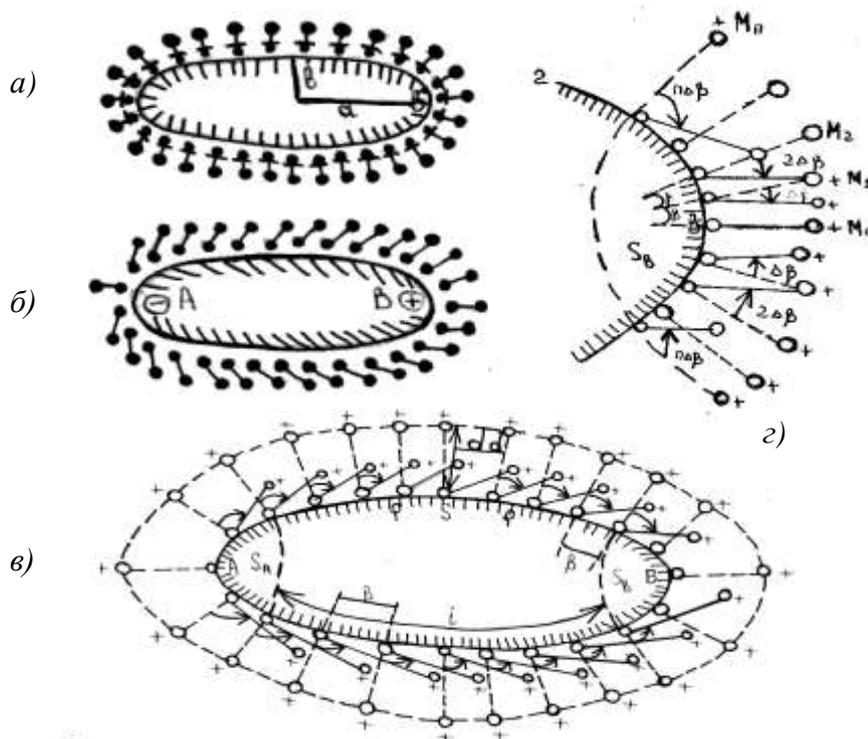


Рис. 6. Схема мицеллы коллоидной частицы с мономолекулярной пленкой воды, адсорбированных на ее поверхности (по Н.А. Толстому):

а - дипольные молекулы расположены нормально к поверхности; б - дипольные молекулы наклонены к поверхности частицы (последняя приобретает в целом дипольный момент μ); в - спонтанная поляризация сопровождается уменьшением толщины «двойного электрического слоя» от d_0 до d на «регулярном» участке и сдвигом центра тяжести наружных зарядов в направлении S_A ; з - детальное строение «нерегулярного» участка S_B

По данным Б.В. Дерягина на границе раздела фаз системы минеральная частица – вода не происходит полной компенсации зарядов частицы диполями воды, в результате чего образуется подвижная часть диффузного слоя, ионы которого и компенсируют заряд частицы (рис. 7 и рис. 8).

Как видно из рис. 7, *a*, наибольший потенциал имеет отрицательно заряженная поверхность минеральной частицы (Ψ - потенциал). Затем потенциал снижается до уровня потенциала в свободной воде. Его снижение в диффузном слое, или электрокинетический потенциал (ξ - потенциал), играет существенную роль в формировании прочности смесей. По данным [1 - 3], чем меньше ξ - потенциал, тем выше прочность и структура смеси.

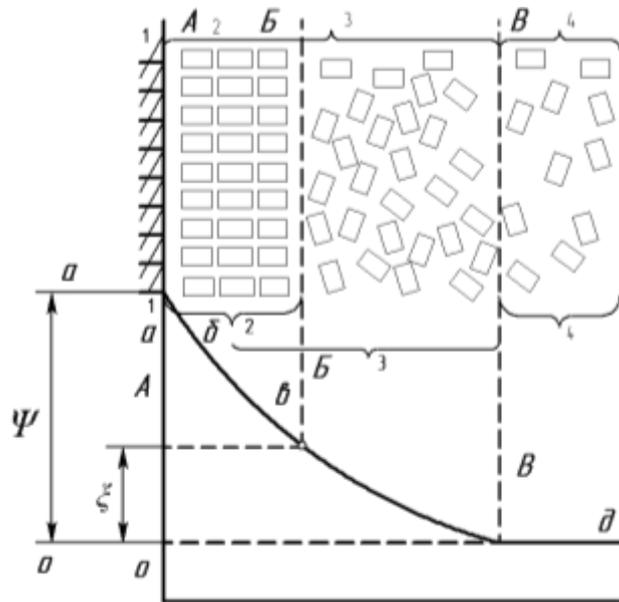


Рис. 7. Схема межмолекулярного взаимодействия минеральной частицы формовочной смеси с молекулами воды:

- 1-1 - отрицательно заряженная поверхность твердой частицы; 2-2 - неподвижный слой противоионов;
- 3-3 - диффузный слой; 4-4 - свободный раствор; АА - граница раздела между твердой частицей и средой; ББ - граница между неподвижной и подвижной частями диффузного слоя;
- ВВ - граница диффузного слоя; аб - уровень потенциала в твердой частице (ξ - потенциал); бв - падение потенциала в неподвижной части; вг – падение потенциала в подвижной части; гд – уровень потенциала в свободном растворе

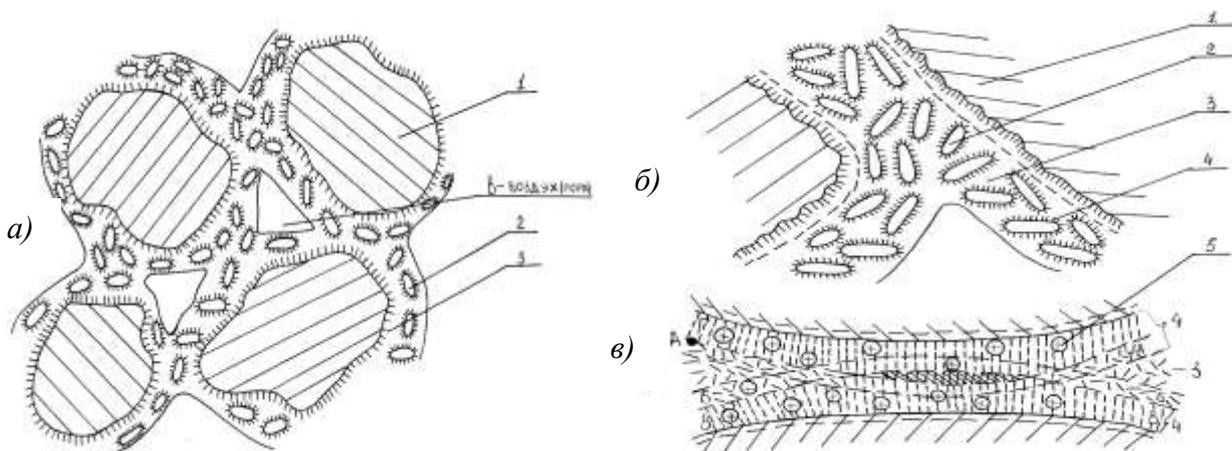


Рис. 8. Схема взаимодействия между составляющими формовочной смеси

Прочность формовочных смесей непосредственно связана с силами взаимодействия между двумя коллоидными частицами (мицеллами). По данным [1-3], ξ - потенциал гидрофобных коллоидных систем обычно изменяется в пределах 0,05-0,1 в. Силы взаимного притяжения между частицами могут преобладать над электростатическими силами отталкивания в случае, когда ξ - потенциал системы будет меньше 0,03 В.

Существенное значение на взаимодействие минеральной частицы смеси с водой оказывает неоднородность ее поверхности [1-3] в широком смысле (энергетическая, геометрические неровности, химическая и т.д.). Таким образом, на взаимодействие минеральной частицы смеси с водой оказывают влияние многие факторы, что приводит к изменению сил межмолекулярного взаимодействия [1-3].

7. Поверхностные явления в системе минеральная частица – вода – воздух

При межмолекулярном взаимодействии между водой и минеральной частицей вдоль линейной границы раздела частица – жидкость – газ (воздух) на твердой поверхности образуется краевой угол смачивания. Величина краевого угла смачивания минералов различна, что зависит от состояния поверхности того или иного минерала. На взаимодействие минеральной частицы с водой оказывают влияние находящиеся в воде ионы. Межмолекулярное взаимодействие воды с поверхностью минерала (адгезия) измеряется силой или работой на единицу площади контакта.

В системе минеральная частица – вода – воздух возникающие адгезионные силы связи количественно характеризуются величинами поверхностного и межфазного натяжений, а также значениям краевого угла смачивания (рис. 7).

Исследованиями [1-3] установлено, что краевой угол смачивания кварца находится в пределах от 0 до 10°. Тогда величина $\cos\theta$ изменится от 1 до 0, $W_A = 2\sigma_1$.

Согласно уравнению Дюпре, силы сцепления жидкой и твердой фаз могут быть выражены работой адгезии

$$W_A = \sigma_{жг}(1 + \cos\Theta),$$

где W_A - работа адгезии между жидкостью и твердым телом; $\sigma_{жг}$ - поверхностное натяжение жидкости на границе с газовой фазой; $\sigma_{жт}$ - межфазное натяжение на границе твердого тела с жидкостью; $\sigma_{гт}$ - поверхностное натяжение несмоченной поверхности твердого тела на границе с газовой фазой.

Принимая во внимание, что гидратный слой воды находится в «особо твердом» состоянии и имеет большее поверхностное натяжение, чем объемная вода, силы взаимодействия этого слоя с минеральной частицей будут значительно превосходить 2σ (145,6 эрг. см²). Следовательно, при отрыве пленки воды от минеральной частицы разрыв произойдет на участке объемной воды. При этом необходимо обратить внимание, что поверхность частиц кварца всегда покрыта различными веществами, способными существенно изменять величину адгезии контактирующих материалов.

Приведенные теоретические предпосылки дают возможность научно обоснованно объяснить влияние состава смесей, а также добавок на их прочностные характеристики.

8. Влияние на взаимодействие ориентации и размеров двух зерен песка, сцементированных коллоидными частицами глины

В свете рассмотренных закономерностей представляет значительный интерес рассмотрение физико-химических свойств агрегата, состоящего из двух зерен, сцементированных коллоидными частицами глины. Расстояние между зёрнами песка в уплотненных песча-

но-глинистых смесях достигает 12 - 15 мк [1 - 3]. Часть коллоидных частиц смеси будет находиться в зоне контакта зерен песка. В результате этого расстояние между минеральными частицами смеси будет значительно меньше, т.е. для некоторых контактных участков возможно соприкосновение гидратных слоев минеральных частичек, вода в которых имеет отличные от объемной свойства.

Ориентация диполей воды в адсорбированных слоях в результате молекулярного взаимодействия диполей воды с поверхностью частичек способствует образованию водородных связей между атомами водорода одного адсорбированного слоя с атомами кислорода другого адсорбированного слоя.

Таким образом, при сближении минеральных частиц смеси на расстояние порядка действия межмолекулярных сил, межмолекулярные силы взаимодействия между минеральными частицами заметно возрастают, и в этом существенную роль играют водородные связи.

Силы межмолекулярного притяжения между двумя сферическими частицами можно определять по формуле

$$\sigma_2 = 4\pi \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2},$$

где σ - сила притяжения между двумя частицами, дн; R_1 и R_2 - величина радиусов частиц, см; σ - поверхностная энергия на границе раздела между частицами и промежуточной сферой, дн/см.

Расчеты по указанной формуле, выполненные И.С. Лысенко, показывают, что межмолекулярные силы сцепления проявляются для частиц с размерами менее 50 мк, так как для частиц большого размера силы тяжести будут значительно превосходить силы межмолекулярного притяжения, что видно из табл. 3.

Таблица 3

Изменение молекулярных сил сцепления

Радиус частиц, см	Сила прилипания между двумя частицами, дн	Площадь проекции частицы, см ²	Число частиц, приходящееся на 1 см ²	Сила прилипания на 1 см ²		Вес частиц на 1 см ² кг
				дн	кг	
0,05	22,9	0,0079	130	1500	0,0015	0,0927
0,01	4,6	0,00031	3000	7000	0,007	0,045
0,005	2,3	0,000079	13000	15000	0,015	0,027
0,001	0,46	0,0000031	300000	70000	0,07	0,0051

Таким образом, выполненные теоретические исследования и лабораторные испытания указывает на наличие связи между уплотняемостью, текучестью и прочностью смесей с электрокинетическими явлениями, происходящими в формовочных смесях. Установленная зависимость расширяет наши представления о природе формирования физико-механических свойств песчано-глинистых смесей и позволяет глубже понять сущность процессов, протекающих при формообразовании.

Библиографический список

1. **Илларионов, И.Е.** Формовочные материалы и смеси / И.Е. Илларионов, Ю.П. Васин. Чебоксары: Изд-во ЧувГУ, 1992. Ч. 1. – 223 с.; Ч. 2. – 288 с.
2. Металлофосфатные связующие и смеси / И.Е. Илларионов [и др.]. – Чебоксары: ЧТУ, 1995. – 524 с.
3. **Берг, П.П.** Формовочные материалы / П.П. Берг. –М.: МАШГИЗ, 1963. – 408 с.
4. О механизме формирования свойств формовочных смесей под действием электрических сил / И.Е. Илларионов [и др.] // Улучшение качества литья путем использования прогрессивных

- формовочных материалов, механизации и автоматизации технологических процессов. – Липецк, 1977. Вып. 2. С. 141–152.
5. **Васин, Ю.П.** Влияние крупности зерен песка на прочность формовочных и стержневых смесей // Изв. вузов. Сер. Черная металлургия. 1969. №12.
 6. **Гуляев, Б.Б.** Литейные процессы / Б.Б. Гуляев. – М.: МАШГИЗ, 1960. – 416 с.
 7. **Гуляев, Б.Б.** Формовочные процессы / Б.Б. Гуляев, О.А. Корнюшкин, А.В. Кузин. – Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ие. 1987. – 264 с.

*Дата поступления
в редакцию 01.02.2011*

I.E. Ilarionov

THEORETICAL GROUNDS OF SHAPING OF PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF SANDY-ARGILLACEOUS MIXTURES.

Theoretical grounds of shaping of physical-mechanical properties of sandy mixtures, electrostatic energy of mineral corpuscles with water are in-process observed; pezo - and triboelectric effects and surface phenomenas in system, a mineral corpuscle - water - air.

Key words: sandy-argillaceous mixtures, electrostatic energy, water, polar fluid, underearth, arenaceous quartzes, triboelectric and the piezoelectric effects, a colloid particle, a micelle charge.