
МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 621.742.4

В.В. Юрасов, Т.Ш. Сильченко, Н.А. Кидалов

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ ИЗГОТОВЛЕННОГО ИЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ЖИДКОСТЕКЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СМЕСЕЙ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Волгоградский государственный технический университет

В работе представлены результаты экспериментального исследования основных физико-химических свойств нового жидкостеклового связующего формовочных смесей, изготавливаемого безавтоклавным растворением щелочного силиката натрия предварительно нанодиспергированного ударно-волновой обработкой; выявлен механизм повышения прочностных показателей жидкостекловых смесей на основе разработанного связующего; обоснована возможность сокращения работы выбивки жидкостекловых смесей путем снижения содержания в последних разработанного связующего.

Ключевые слова: жидкостекловое связующее, угол смачивания, предел когезионной прочности, коллоидный кремнезем, формовочная смесь, работа выбивки.

Проблема затрудненной выбиваемости смесей на жидкостекловом связующем, несмотря на накопленный богатый теоретический и экспериментальный материал, до настоящего времени не является окончательно решенной [1 ... 7 и др.]. Операция выбивки стержней, особенно крупных и сложных отливок, является одной из наиболее тяжелых, значимо увеличивая трудоемкость изготовления продукции литейного производства. При этом, затраты на выбивку жидкостекловых смесей остаются более высокими по сравнению с песчано-глинистыми смесями и смесями с органическими связующими. Известные технологические приемы и рекомендации по улучшению выбиваемости не всегда эффективны [1 ... 5], а в качестве специализированных добавок используются целевые дорогостоящие материалы [6, 7], значительно увеличивающие стоимость литья и, в ряде случаев, значительно снижающие рентабельность производства.

Очевидно, что среди известных на сегодняшний день, подробно описанных в работах [1, 2, 5 ... 13 и др.] направлений улучшения выбиваемости наиболее предпочтительным представляется снижение содержания жидкостеклового связующего в составах смесей. Так, согласно [1, 2, 12 и др.] понижение с 6 до 4% массовой доли содержания связующего в составе жидкостекловой смеси способно значимо сократить работу выбивки. Однако на практике серьезным препятствием широкому практическому применению этого технологического приема является неизбежное ухудшение прочностных свойств смесей.

В предыдущих работах [14 ... 16] авторами было решено создать для литейного производства жидкостекловое связующее, обеспечивающее улучшение выбиваемости вследствие возможности снижения своего содержания в смесях без понижения прочностных свойств последних. При этом в качестве наиболее рационального принципиально нового подхода к решению поставленной задачи в [14] предлагалось изготавливать жидкостекловое связующее безавтоклавным растворением наноразмерных порошков сырьевых растворя-

емых материалов (поскольку практически все свойства наноматериалов значительно отличаются от свойств крупнозернистых аналогов), а сами же порошки получать посредством ударно-волновой обработки (УВО) при помощи энергии бризантных взрывчатых веществ. Результаты экспериментального определения основных технологических свойств приготовленных на разработанном жидкостекольном связующем смесей показали, что последние характеризуются более высокими прочностными свойствами по отношению к аналогичным смесям на традиционном жидком стекле [16], предоставляя тем самым реальную возможность сокращения работы выбивки за счет снижения массовой доли содержания связующего. Вместе с тем нельзя оставлять без внимания то обстоятельство, что исследования, направленные на раскрытие механизма повышения прочности жидкостекольных смесей на связующем, произведенном из нанодиспергированного УВО щелочного силиката натрия, до настоящего времени не проводились.

Целью настоящей работы явились экспериментальные исследования разработанного и традиционного жидкостекольных связующих, направленные на выявление отличий основных физико-химических свойств, оказывающих влияние на процессы, происходящие на разных стадиях формирования прочности формовочных и стержневых смесей.

На первом этапе работы производили исследование изменений смачивания кварцевого песка разработанным жидким стеклом.

Степень смачивания жидкостью твердого тела определяется величиной краевого угла θ (рис. 1). За меру смачивания обычно принимают косинус краевого угла смачивания [17, 18]

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}, \quad (1)$$

где σ_{13} – поверхностная энергия твердого тела на границе с газом; σ_{23} – межфазное натяжение на границе раздела жидкой и твердой фазы; σ_{12} – поверхностное натяжение жидкости на границе с газом.

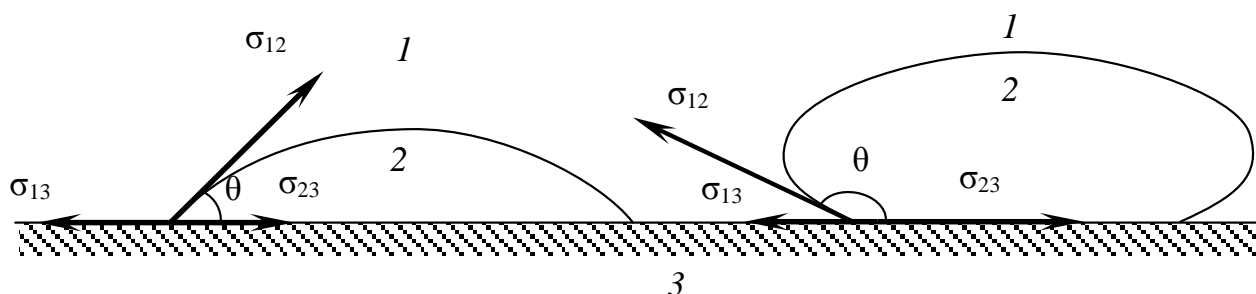


Рис. 1. Краевой угол смачивания твердого тела жидкостью [18]:

1 – газ; 2 – жидкость; 3 – твердое тело

Исследование смачиваемости жидким стеклом кварцевых подложек производили методом «лежащей капли» [19]. Измерения осуществляли на цифровых фотоснимках, получаемых фотоаппаратом Canon Power Shot A620 при помощи модифицированного биологического микроскопа МБС-9 [20]. Для получения результата исследовали не менее трех капель каждого из образцов жидкостекольного связующего.

На рис. 2 представлены две типичные фотографии, из которых отчетливо просматривается различие форм капель жидкого стекла на подложке кварцита. При этом даже не выполняя вычислений, можно сразу отметить, что разработанное жидкостекольное связующее обладает в сравнении с традиционным меньшей величиной краевого угла смачивания.

Результаты серии сравнительных экспериментов по определению краевого угла и меры смачивания кварцевой подложки жидким стеклом, изготовлены различными способами, приведены в табл. 1.

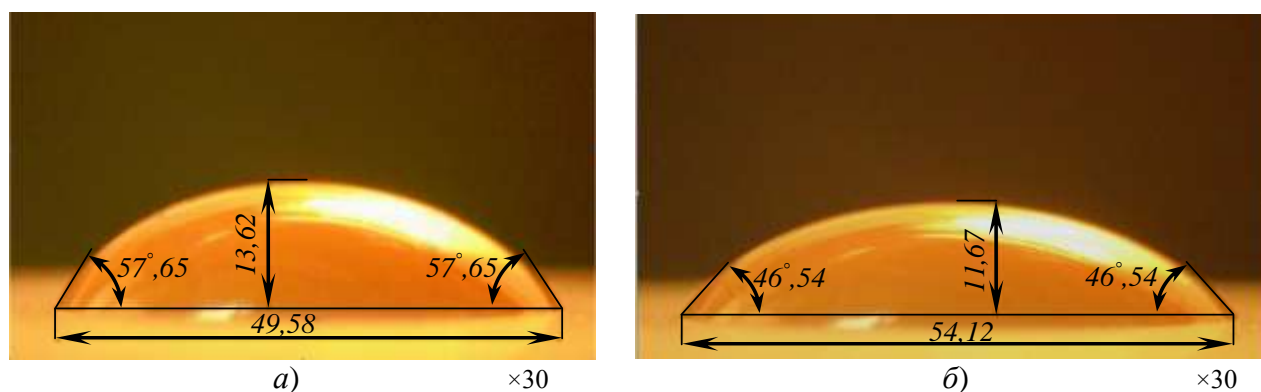


Рис. 2. Формы капель жидкого стекла ($M=2,6$, $\rho=1,48$ г/см³) на подложке кварцита при температуре 20 °С:

a – жидкое стекло, полученное автоклавным растворением силикат-глыбы;

б – жидкое стекло, полученное растворением наноразмерного щелочного силиката натрия (линейные размеры выражены условными единицами, определенными при обработке фотографий)

Таблица 1

Краевой угол и мера смачивания кварцитовой подложки традиционным и разработанным жидкостекольными связующими

Модуль связующего M	Плотность связующего ρ	Краевой угол смачивания кварцитовой подложки θ связующим		Мера смачивания кварцитовой подложки $\cos\theta$ связующим	
		обычным	разработанным	обычным	разработанным
—	г/см ³	град		—	
2,28	1,48	56,98	46,08	0,545	0,694
2,60		57,65	46,54	0,535	0,688
2,96		57,12	46,37	0,543	0,680
—		52,00*	—	0,615	—

* Данные А.М. Лясса [21]

Анализ результатов проведенных экспериментов позволяет сделать однозначный вывод о том, что разработанное жидкостекольное связующее характеризуется по отношению к традиционному улучшением смачивания кварцита, за счет снижения (в среднем на 10°) величины краевого угла смачивания. Данное обстоятельство будет способствовать при приготовлении смеси более равномерному распределению жидкого стекла по поверхности огнеупорного наполнителя, предоставляя возможность сокращения содержания связующего в смеси, улучшая, тем самым, выбиваемость последней.

Однако, как уже неоднократно отмечалось ранее, снижение количества связующего неразрывно связано с падением прочности смеси. Поэтому задачей дальнейших исследований явилось экспериментальное и расчетное определение свойств разработанного жидкого стекла, являющихся частью механизма формирования прочности смесей.

Второй этап работы включал в себя экспериментальное определение величины поверхностного натяжения разработанного жидкого стекла, расчет работы адгезии последнего к кварциту и оценку работы когезии жидкостекольного связующего.

Еще в 1933 г. П. П. Берг высказал предположение о зависимости прочности сырых смесей от величины поверхностного натяжения связующих материалов. Действительно, при разрыве столба жидкости возникают две новые поверхности, суммарная площадь которых

вдвое больше поперечного сечения первоначального столба жидкости [18]. Удельная работа когезии, необходимая для образования этих двух новых поверхностей, составит

$$A_{\text{ког}} = 2\sigma_{12}. \quad (2)$$

Следовательно, работа, затрачиваемая на разрыв жидких пленок связующих материалов, будет непосредственно зависеть от величины их поверхностного натяжения на границе с воздухом.

Помимо этого, экспериментально определенное значение поверхностного натяжения связующего σ_{12} (при известной величине краевого угла смачивания) позволяет вычислить величину работы адгезии связующего к твердому телу по уравнению Дюпре-Юнга [18, 22]

$$A_{\text{адг}} = \sigma_{12}(1 + \cos \theta). \quad (3)$$

Таким образом, адгезия между твердым телом и связующим зависит от многих факторов, основными из которых являются [22]:

1. Молекулярные силы, действующие между твердым телом и связующим (силы Ван-дер-Ваальса).
2. Адсорбция связующего на поверхности твердого тела (создание «молекулярного припоя» из поверхностно-активных веществ на подложке).
3. Химические реакции между связующим и подложкой и образование химической связи.
4. Двойной электрический слой, образующийся на границе раздела фаз «связующее – твердое тело».

В отличие же от адгезии когезия зависит только от поверхностного натяжения жидкости на границе с газовой фазой.

Определение величин поверхностных натяжений связующих материалов производили методом П.А. Ребиндера [23], основанном на известном принципе наибольшего давления в газовом пузырьке. Результаты экспериментального определения величины поверхностного натяжения жидкого стекла, изготовленного различными способами, а также расчетов работы когезии и адгезии жидких связующих сведены в табл. 2.

Таблица 2

Поверхностное натяжение, работа когезии, а также работа адгезии к кварциту традиционного и разработанного жидкостекольных связующих

Модуль связующего M	Плотность связующего ρ	Поверхностное натяжение σ_{12} связующего		Работа когезии $A_{\text{ког}}$ жидкого связующего		Работа адгезии к кварциту $A_{\text{адг}}$ жидкого связующего	
		обычного	разработанного	обычного	разработанного	обычного	разработанного
—	г/см ³	$\times 10^{-3}$ н/м		$\times 10^{-3}$ Дж/м ²			
2,28	1,48	67,99	72,11	135,98	144,22	105,04	122,15
2,60		68,13	72,87	136,26	145,74	104,58	123,00
2,96		68,55	72,79	137,10	145,58	105,77	122,29
—		71,90*	—	143,80	—	116,12	—

* Данные А.М. Лясса [21]

Сравнительное экспериментальное определение поверхностного натяжения изготовленных различными способами жидких стекол, согласно данным табл. 2, не выявило ка-

ких-либо значимых изменений этой характеристики. Вместе с тем, по отношению к обычному жидкому стеклу работа адгезии к кварциту предлагаемого связующего повысилась на 15 ... 17%.

Данное обстоятельство, с учетом соотношения [17]

$$\cos \theta = \frac{2A_{\text{адг}} - A_{\text{ког}}}{A_{\text{ког}}}, \quad (4)$$

позволяет сделать вывод о том, что улучшение смачиваемости разработанного жидкого стекла достигается за счет возрастания адгезии последнего к кварцу.

На следующем этапе работы определяли предел прочности при растяжении высушенных пленок жидкостекольных связующих в соответствии с методикой, разработанной А.М. Ляссом [21].

Образцы пленок жидкостекольных связующих имели форму, показанную на рис. 3, и испытывались после нанесения на подкладку – папиросную бумагу толщиной 25 мк.

В первую очередь, образцы, вырезанные из бумаги, обезжиривали и наклеивали на специальные рамки, установленные под углом 45°. Затем на них наливали связующее до полного покрытия всей поверхности, после чего полученные пленки высушивали при комнатной температуре. Перед испытаниями определяли предел прочности бумаги. Полученную величину впоследствии вычитали из показателя прочности образца.

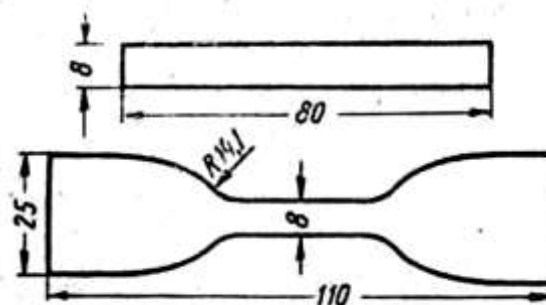


Рис. 3. Образец пленок связующих для испытания на растяжение [21]

Для оценки толщины пленок использовали вертикальный оптиметр ИКВ-02, позволяющий производить измерения с точностью до 0,0002 мм. Предел прочности при растяжении определяли на разрывной машине LRuTS. Для определения предела прочности пленки каждого из исследуемых связующих проводили испытания шести образцов.

Таблица 3

Предел прочности при растяжении высушенных пленок традиционного и разработанного жидкостекольных связующих

Модуль связующего M	Плотность жидкого связующего ρ г/см ³	Предел прочности при растяжении высушенной пленки связующего	
		обычного	разработанного
—	—	МПа	
2,28	1,48	85,6	118,1
2,60		84,1	116,5
2,96		83,4	109,8
—		87,0*	—

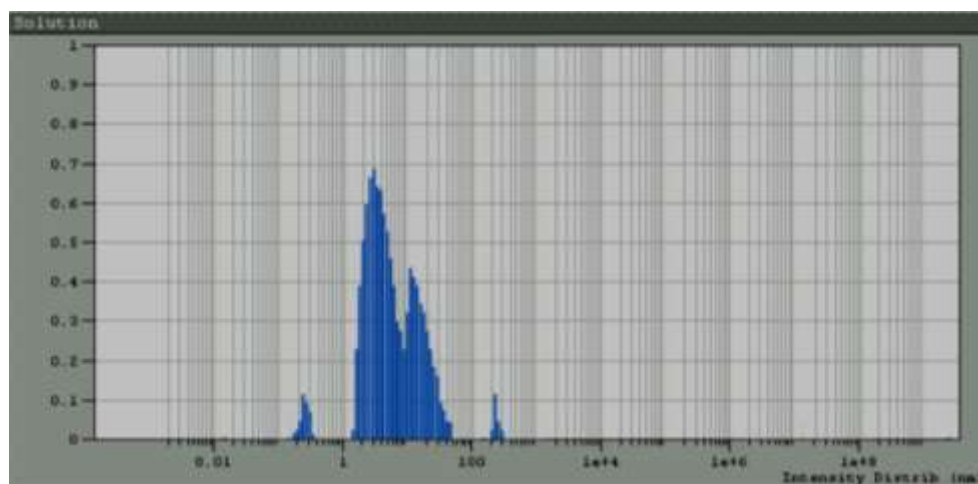
* Данные А.М. Лясса [21]

Результаты испытаний (табл. 3) свидетельствуют о существенном повышении прочности высушенных пленок разработанного жидкостекольного связующего. Очевидно, что

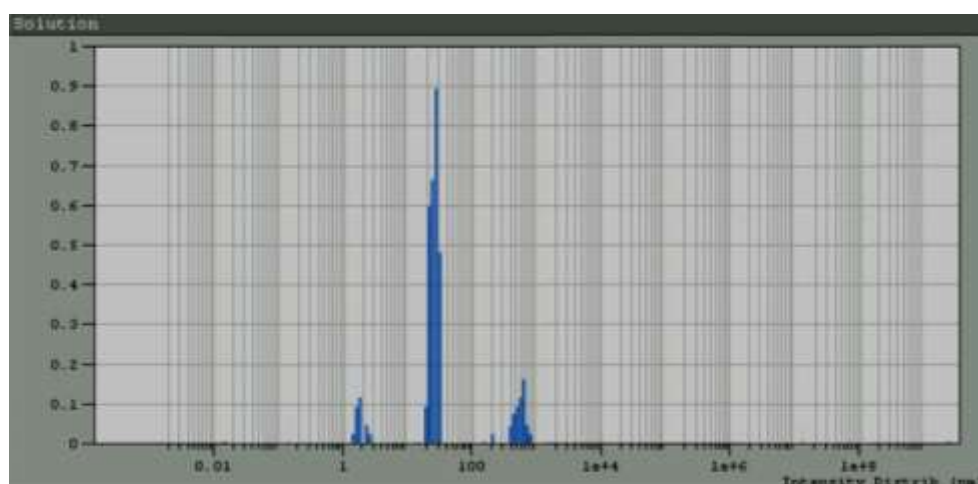
такое отличие когезионной прочности высушенных пленок разработанного и обычного связующих при практически одинаковом уровне прочности жидких пленок последних является следствием особенностей химического строения жидкого стекла – водного раствора щелочного силиката натрия, предварительно нанодиспергированного УВО.

Заключительным этапом работы явилась экспериментальная оценка размеров коллоидных частиц, присутствующих в водных растворах щелочного силиката натрия.

В работах [24, 25] отмечается, что на прочность пленок жидкого стекла может наиболее значимо влиять однородность размеров коллоидных частиц кремнезема. Наличие однородных частиц при высыхании связующего пленки приводит к формированию непрочной пленки, за счет невысокого относительного объема, занимаемого кремнеземом. Вместе с тем неоднородные коллоидные частицы кремнезема способны образовывать при высыхании жидкого стекла более плотные прочные пленки, поскольку промежутки между частицами большего размера заполняются частицами меньшего размера. Размеры же коллоидных частиц кремнезема могут быть существенно отличными в растворах одного и того же состава в зависимости от способа получения [1, 24, 25].



а)



б)

Рис. 4. Функциональные экраны программного комплекса DynaLS, отображающие распределение по размерам коллоидных частиц в жидком стекле ($M=2,6$), полученном из наноразмерного щелочного силиката натрия (а) и автоклавным растворением силикат-глыбы (б)

При помощи метода фотонной корреляционной спектроскопии [26, 27] была проведена серия экспериментов, целью которых являлось сравнительное определение величин частиц кремнезема в жидком стекле, полученном как обычным автоклавным способом, так и безавтоклавным растворением нанодиспергированной УВО силикат-глыбы.

Для исследования были взяты пять проб, три из которых представляли собой изготовленное в результате экспериментов безавтоклавным растворением нанодиспергированной УВО силикат-глыбы жидкое стекло с величиной силикатного модуля 2,28; 2,6 и 2,96. Две другие пробы – полученное традиционным автоклавным способом жидкое стекло, с модулем 2,6 и 2,96. Плотность жидкого стекла во всех пробах составляла 1,51 г/см³.

Перед измерениями все пробы очищали от нерастворившихся частиц фильтрованием через мембранные фильтры «Millipore» с диаметром пор 1,2 мкм.

В качестве источника света использовали He-Ne лазер ($\lambda=633$ нм, мощность 15 мВт). Угол рассеяния во всех экспериментах составлял 90°, температура в измерительной ячейке поддерживалась с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Значения интенсивности статического светорассеяния усредняли по 60 измерениям, проводимым с интервалом 1 с.

На рис. 4, а представлена фотография функционального экрана программного комплекса DynaLS, отображающего типичные результаты распределения по размерам коллоидных частиц кремнезема в полученном из наноразмерного силиката натрия жидком стекле с величиной модуля 2,6. Обработка результатов всей серии экспериментов позволяет сделать заключение, что независимо от модуля пробы средний размер наибольшего (превалирующего) количества коллоидных частиц кремнезема в полученном из нанодиспергированного УВО щелочного силиката натрия жидком стекле колеблется в пределах 2 ... 30 нм.

В результате проведенной серии экспериментов с пробами жидкого стекла, изготовленного традиционным автоклавным растворением силикат-глыбы, было установлено, что также независимо от модуля пробы коллоидные частицы кремнезема характеризуются большей однородностью по размерам, укладываемым в интервал 20 ... 30 нм (рис. 4, б).

Выводы

1. Показано, что вследствие возрастания адгезии разработанного жидкого стекла к кварцу краевой угол смачивания последнего сокращается по отношению к обычному связующему на 18 ... 20%.

2. Экспериментально установлено, что большая размерная неоднородность частиц коллоидного кремнезема в разработанном связующем по сравнению с обычным жидким стеклом – 2 ... 30 нм и 20 ... 30 нм соответственно, при высушивании способствует формированию более плотных и компактных упаковок кремнезема, приводя к возрастанию когезионной прочности пленок связующего на 27 ... 34 %.

*Дата поступления
в редакцию 04.10.2011*

Библиографический список

1. **Корнеев, В. И.** Растворимое и жидкое стекло / И. В. Корнеев, В. В. Данилов. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 215 с.
2. Формовочные материалы и технология литейной формы / под. общ. ред. С. С. Жуковского. – М.: Машиностроение, 1993. – 432 с.
3. **Голотенков, О. Н.** Исследование механизма разрушения стержней на вибрационных выбивных машинах / О. Н. Голотенков, А. К. Лифанов, А. И. Антонов // Литейщик России. 2007. № 10. С. 34–37.

4. Технология литейного производства специальные виды литья / под ред. В. А. Рыбкина. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 352 с.
5. **Евстигнеев, А. И.** Жидкостекольные смеси с улучшенными технологическими свойствами / А. И. Евстигнеев, В. В. Петров, Э. А. Дмитриев // Литейное производство. 2008. № 12. С. 20–27.
6. **Кидалов, Н. А.** Выбор технологических добавок в составы жидкостекольных смесей // Литейщик России. 2006. № 7. С. 34–41.
7. **Петров, В. В.** Химическая активация наполнителя стержневых смесей и исследование физико-механических свойств стержней / В. В. Петров, Э. А. Дмитриев, Н. В. Захаров // Литейное производство. 2006. № 2. С. 7–8.
8. **Илларионов, И.Е.** Формовочные материалы и смеси Ч. 2. / И.Е. Илларионов, Ю.П. Васин. – Чебоксары: Изд-во при Чуваш. ун-те, 1995. – 288 с.
9. **Алиев, Д. О.** Исследование механизма формирования прочности жидкостекольных смесей и разработка состава жидкостекольной смеси улучшенной выбиваемости: дисс. ... канд. техн. наук / Д. О. Алиев. – Волгоград, 2004. – 168 с.
10. **Дмитриев, Э. А.** Улучшение свойств жидко-стекольных смесей армированием / Э. А. Дмитриев, В. В. Петров, Е. А. Тюрина // Литейное производство. 2006. № 7. С. 13–16.
11. **Johnson, J. A.** Transition metal ions in ternary sodium silicate glasses: a mossbauer and neutron study / J. A. Johnson, C. E. Johnson // Journal of Non-Crystalline Solids. 1999. V. 246.No. 1-2. P. 104–114.
12. **Бречко, А. А.** Формовочные и стержневые смеси с заданными свойствами / А. А. Бречко, Г.Ф. Великанов. – Л.: Машиностроение, 1982. – 216 с.
13. **Васин, Ю. П.** Жидкостекольные формовочные смеси с улучшенными свойствами / Ю. П. Васин [и др.] // Литейное производство. 1986. № 4. С. 11–12.
14. Исследование возможности повышения производительности процесса получения жидкого стекла за счёт ударно-волновой обработки растворяемого твёрдого компонента / В.В. Юрасов, [и др.] // Изв. ВолгГТУ. Серия «Сварка взрывом и свойства сварных соединений»: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. Волгоград, 2008. Вып. 3. № 3. С. 123–130.
15. **Юрасов, В.В.** Исследование растворения силикат-глыбы активированной ударно-волновой обработкой / В.В. Юрасов [и др.] // Литейщик России. 2008. № 10. С. 33–35.
16. **Юрасов, В.В.** Разработка жидкостекольного связующего для смесей литейного производства из нанодиспергированных ударно-волновой обработкой щелочных силикатов натрия / В.В. Юрасов, Т.Ш. Сильченко, Н.А. Кидалов // Литейщик России. 2011. № 2. С. 42–46.
17. **Сумм, Б. А.** Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. А. Сумм, Ю. В. Горюнов. – М.: Химия, 1976. – 232 с.
18. **Сивухин, Д. В.** Общий курс физики: т. II. Термодинамика и молекулярная физика / Д. В. Сивухин. – М.: Наука, 1975. – 552 с.
19. **Зимон, А. Д.** Адгезия жидкости и смачивание / А. Д. Зимон. – М.: Химия, 1974. – 416 с.
20. **Закутаев, В.А.** Разработка ресурсосберегающих составов песчано-глинистых смесей и разделительных покрытий для получения отливок из железоуглеродистых сплавов: дисс. ... канд. техн. наук / В.А. Закутаев. – Волгоград, 2011. – 201 с.
21. **Лясс, А. М.** Быстротвердеющие формовочные смеси / А. М. Лясс. – М.: Машиностроение, 1965. – 332 с.
22. **Баландин, Г. Ф.** Физико-химические основы литейного производства / Г. Ф. Баландин, В. А. Васильев. – М.: Машиностроение, 1971. – 176 с.
23. **Ребиндер, П. А.** Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
24. **Айлер, А. К.** Химия кремнезема. Ч. 1: [пер. с англ. Л. Т. Журавлева] / А. К. Айлер; под ред. В. П. Прянишникова. – М.: Мир, 1982. – 1106 с.
25. **Григорьев, П. Н.** Растворимое стекло / П. Н. Григорьев, М. А. Матвеев. – М.: Промстройиздат, 1956. – 444 с.
26. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов / под ред. Г. Камминса, Э. Пайка. – М.: Мир, 1978. – 583 с.

27. Штокман, М.И. Спектроскопия рассеянного света в биологии и биофизике / М.И. Штокман // Автометрия. 1980. №1. С. 85–98.

*Дата поступления
в редакцию 04.10.2011*

V.V. Yurasov, T.S. Silchenko, N.A. Kidalov

THE INVESTIGATION OF COMPLEX INFLUENCE OF PROPERTIES OF SODIUM SILICATE BINDER, MANUFACTURED FROM NANOSISED SILICA CONTAINING MATERIALS, ON TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF FOUNDRY MIXTURES

In this article the results of an experimental investigation of main physicochemical properties of new binder from liquid glass for molding mixes manufactured by nonautoclave mode of production from alkaline sodium silicate, which was previously nanodispersed by the shock-wave treatment, are presented; The mechanism of increasing strength characteristics of developed binder from liquid glass for molding mixtures is revealed; the possibility of reducing of knockout operation of mixes with liquid glass by means of reducing the content of elaborated binder.

Key words: binder from liquid glass, contact angle, limit of the cohesive strength, colloidal silica, molding mixture, knockout operation.