



УДК 621.742.486; 621.743.42

Поступила 12.01.2018

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЖИДКОСТЕКОЛЬНЫХ СМЕСЕЙ. ОБЗОРНАЯ ИНФОРМАЦИЯ. Ч. 1. МОДИФИЦИРОВАНИЕ

*А. Н. КРУТИЛИН, Ю. Ю. ГУМИНСКИЙ, О. А. РУСЕВИЧ, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: kantminsk@gmail.com,  
Л. В. КУЛЬБИЦКАЯ, ГНУ «Институт общей и неорганической химии» НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь, ул. Сурганова, 9/1. E-mail: anna119@igic.bas-net.by*

*Обобщены основные направления улучшения свойств силикатных связующих и смесей на их основе. Рассмотрены органические и неорганические добавки для жидкостекольных смесей и автоклавного модифицирования. Огромное количество разнообразных добавок, предлагаемых для улучшения выбиваемости жидкостекольных смесей, обусловлено сложностью процессов, происходящих в смесях при высокотемпературном воздействии. Для того чтобы получить оптимальную структуру, необходимо обеспечить присутствие в силикатном растворе коллоидных частиц жидкого стекла и активных функциональных групп полимерного модификатора, способного взаимодействовать с этой поверхностью.*

**Ключевые слова.** Жидкое стекло, силикат натрия, жидкостекольные смеси, связующее, модифицирование, технология, выбиваемость.

## IMPROVEMENT OF EFFICIENCY OF USE OF LIQUID–GLASS MIXTURES. OVERVIEW INFORMATION. PART 1. MODIFICATION

*A. N. KRUTILIN, Yu. Yu. HUMINSKI, O. A. RUSEVITCH, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave. E-mail: kantminsk@gmail.com,  
L. V. KULBITSKAYA, SSI Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus, 9/1, Surganova str. E-mail: anna119@igic.bas-net.by*

*The basic directions of improvement of properties of silicate binders and mixtures on their basis are generalized. Organic and inorganic additives for liquid-glass mixtures and autoclave modification are considered. A huge number of various additives proposed to improve the knockout rate of liquid-glass mixtures is due to the complexity of the processes occurring in the mixtures at high-temperature exposure. In order to obtain the optimal structure, it is necessary to ensure the presence in the silicate solution of colloidal particles of liquid glass and active functional groups of a polymeric modifier capable of interacting with this surface.*

**Keywords.** Liquid-glass, sodium silicate, liquid glass mixtures, binder, modification, technology, knockout.

Интенсивное развитие отраслей народного хозяйства предъявляет повышенные требования к литейному производству в части совершенствования существующих технологических процессов производства, обеспечивающих повышение качества отливок, снижение их массы, повышения размерной точности, улучшения чистоты поверхности, при одновременном снижении трудоемкости, себестоимости изготовления, улучшении условий труда. При внедрении процессов в литейном производстве основное внимание необходимо уделять вопросам технологичности, экономичности и экологической безопасности.

Перспективным направлением в решении проблем литейного производства является улучшение свойств формовочных и стержневых смесей. Разработка и внедрение высококачественных связующих материалов, способствующих повышению качества литья, – приоритетное направление современной технологии изготовления отливок. Повышенный интерес, связанный с увеличением количества отечественной и зарубежной информации по повышению эффективности использования жидкостекольных смесей, свидетельствует об актуальности данной проблемы.

Жидкостекольные смеси – это универсальные смеси для любых видов литья металлов и сплавов, они экологически чисты, не содержат дорогих и дефицитных компонентов. Сдерживающими факторами более широкого использования жидкостекольных смесей являются их затрудненная выбиваемость, гигроскопичность, повышенная осыпаемость, проблемы, связанные с регенерацией смесей.

Непрерывно возрастающие требования к свойствам связующих материалов обуславливают необходимость опережающего развития научных разработок в этом направлении. Синтез новых связующих материалов на силикатной основе должен основываться на знаниях о строении и свойствах жидкого стекла, процессах, которые протекают в жидкостекольном связующем при отверждении смесей, способах получения и введения модифицирующих добавок, грамотном подборе компонентов, способных придать связующему материалу требуемый уровень свойств.

Рассмотрим основные направления улучшения свойств силикатных связующих и смесей на их основе.

Для получения смесей с заданными свойствами необходимо особое внимание уделять качеству используемых исходных материалов. Наличие различных примесей на поверхности зерен огнеупорного наполнителя, шероховатость поверхности оказывают большое влияние на исходную прочность жидкостекольных смесей. В связи с этим следует уделять внимание активации поверхности, причем не только наполнителя, но и добавок, введение которых необходимо для обеспечения требуемого уровня технологических свойств смесей. Ускорение процесса деполимеризации кремнезема в щелочной среде будет происходить за счет увеличения реакционной поверхности и повышения поверхностной энергии частиц.

В работе [1] приведены результаты кислотной активации природного шунгита при температуре 95 °С в течение 4 ч в растворе  $H_3PO_4$  при соотношении твердая фаза: кислота, равном 1:10. Результаты рентгенофазового анализа показали, что после кислотной обработки с поверхности шунгита исчезает фаза мусковита, что ведет к увеличению удельной поверхности от 12 до 32 м<sup>2</sup>/г, сорбционного объема пор – от 0,2 до 0,6 ммоль/г. Пористая структура исходного и активированного шунгита соответствует мезопористым адсорбентам.

При обработке кварцевого песка водным раствором едкого натра происходит частичное растворение диоксида кремния с образованием тонкой активной жидкостекольной пленки, что позволяет снизить содержание жидкого стекла в смеси до 4%. Однако суммарное количество оксида натрия в смеси остается высоким и улучшение выбиваемости не происходит [2].

Активация поверхности возможна не только путем введения химических реагентов, но и путем механического воздействия при использовании различного рода вибропомольных, шаровых, струйных или дезинтеграторных установок, а также электрофизических методов воздействия.

Рассмотрению теоретических основ активации связующих материалов и исследованию процессов активации связующих материалов путем воздействия внешними силовыми полями для интенсификации технологических процессов посвящена работа [3]. В результате обработки связующих материалов электрическими полями повышается заряд частиц связующего, увеличивается количество активных функциональных групп в растворе, происходит уменьшение вязкости и краевого угла смачивания, а, следовательно, возрастание вяжущих свойств связующих материалов. Электрообработка уменьшает вязкость и краевой угол смачивания связующих материалов. Использование электрофизических методов обработки связующих материалов до введения их в смеситель открывает большие перспективы для повышения технологических свойств смесей, позволяет сократить расход связующих, интенсифицировать процесс смесеприготовления и на 30–40% сократить длительность перемешивания компонентов смеси.

По данным работы [4], прочность керамических образцов, изготовленных на жидком стекле, разбавленном электролитически активированной водой до плотности 1230 кг/м<sup>3</sup>, удалось повысить на 15–60%.

Для обеспечения оптимального уровня технологических свойств необходимо максимально быстрое приготовление и использование смесей, так как повышение реакционной способности ведет к снижению живучести смесей.

Наиболее простым способом улучшения технологических свойств жидкостекольных смесей является введение в их состав различных модифицирующих добавок органического и неорганического происхождения, а также комплексных модификаторов на их основе. Предлагаемые добавки при минимальном содержании связующего должны обеспечивать упрочнение смеси в холодном состоянии и ее разупрочнение после высокотемпературного воздействия.

Жидкое стекло, представляет собой водный раствор гидратированного силиката в щелочной среде, характеризующийся высокой реакционной способностью. Оно взаимодействует с очень многими компонентами, изменяя свои свойства. Однако вследствие большой ионной силы кремнекислородного аниона

жидкого стекла щелочные катионы электростатически притягиваются к нему, что практически исключает диссоциацию свободных ионов в растворе. Наличие слабых сил связи в полимерной структуре жидкого стекла и активных атомов натрия, не связанных с кремнекислородными тетраэдрами, позволяет изменить структуру жидкого стекла за счет использования химических веществ определенного класса.

Работы, связанные с использованием модифицирующих добавок, которые кардинальным образом изменяют структуру и свойства жидкого стекла, представляют значительный интерес.

В большинстве случаев основной целью введения добавок является улучшение выбиваемости жидкостекольных смесей. Механизм действия модифицирующих добавок различен и связан с образованием примесей, которые снижают адгезию пленок связующего к поверхности кварца; термодеструкцией связующего с интенсивным выделением газообразных продуктов (аммиака, оксида углерода, водорода и т. д.), что ведет к нарушению сплошности пленок связующего и резкому снижению прочности, образованием углеродсодержащих или других соединений, препятствующих спеканию пленки связующего материала; изменением температуры плавления связующего, образованием многокомпонентных тугоплавких силикатных систем, которые сдвигают второй максимум прочности в область более высоких температур; разупрочнением системы, в результате появления значительных внутренних напряжений в пленке связующего вследствие образования новых кристаллических фаз. Из-за различия коэффициентов объемного расширения фаз в процессе охлаждения происходит растрескивание композиции по границам раздела.

Неорганические добавки характеризуются высокой поверхностной активностью к силикатам и оказывают влияние на процессы, протекающие при нагревании смесей в высокотемпературной области. Среди неорганических добавок для улучшения выбиваемости жидкостекольных смесей нашли применение глина, мел, зола торфа, доменные шлаки, вспученный перлит, вермикулит, доломит, боксит, шамот, отходы содового производства и т. д., которые связывают щелочные силикаты и образуют с  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  тройные системы с высокой температурой плавления.

Большую группу неорганических модификаторов представляют фосфорсодержащие материалы, тринатрийфосфат, триполифосфат натрия, силикофосфат. Механизм их действия на силикатные связующие материалы связан с образованием устойчивой однородной системы неорганических полимеров с высокой степенью дисперсности и плотности структурных агрегатов, при высоких температурах происходит образование фаз, препятствующих спеканию смесей. В температурном интервале от 400 до 782 °С оксиды фосфора возгоняются, жидкостекольная пленка теряет сплошность. Полифосфат натрия и карбамид воздействуют на функциональные группы полимера, повышают прочность и пластичность пленки связующего. Введение аморфного кремнезема, триполифосфата натрия, тринатрийфосфата увеличивает плотность раствора и повышает прочность связующего.

Пластифицирующим действием обладают фуриловые соли, высокомолекулярные спирты и их производные (оксоль, поливиниловый спирт), эфиры целлюлозы, водные дисперсии поливинилацетата.

Использование карбонатов  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{MoCO}_3$ ,  $\text{CaMo}(\text{CO}_3)_2$  сопровождается термодеструкцией связующего с выделением двуокси углерода и образованием тугоплавких систем. Перманганат и бихромат калия разлагаются при нагреве с выделением кислорода, который взрыхляет силикатную прослойку и взаимодействует с кремнекислородным каркасом с установлением перекисных связей.

Положительное влияние на выбиваемость оказывают продукты переработки нефти: гидрол, битум, мазут, масляные добавки и т. д.

Неорганические материалы, применяемые в виде чистых химических соединений, порошки металлов  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ca}$ , оксиды  $\text{MoO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , фториды магния, меди, цинка, оксианионы олова, бора, германия, теллура и мышьяка являются дорогостоящими и дефицитными материалами. Практически все они отрицательно влияют на технологические свойства смесей, существенно снижая поверхностную прочность стержней и форм.

Повышенное газовыделение при заливке металла характерно при введении пульвербакелита, индеккумароновых, поливиниловых, новолачных, фенолформальдегидных и фурановых смол, карбамида, часто это вызывает появление газовых раковин в отливках и ухудшает условия труда в литейных цехах.

Действие органических веществ на разупрочнение жидкостекольных смесей также связано с термодеструкцией связующего, образованием газов и углеродных соединений, полимеров (процесс карбонизации). Представляет интерес использование органических водорастворимых добавок с высоким содержанием углерода преимущественно карбоцепной предельной и непредельной структур. Полимеры гетерогенной и карбоцепной предельной структуры полностью выгорают до 700 °С, они характеризуются малой термостойкостью и повышенной газотворностью. Органические добавки карбоцепной непредель-

ной структуры с высоким содержанием углерода (пеки, сахара, термопластичные угли) при нагревании полимеризуются с образованием углеродных структур.

Сахаросодержащие материалы и их производные: крахмал, глицерин, зеленая патока выгорают при температуре 350–400 °С.

Разупрочнение пленки связующего при введении сульфата аммония, сульфата натрия происходит в результате выделения токсичного газа  $SO_2$  при температуре > 930 °С, а при использовании аммонитных солей (углекислого аммония, гидроокиси аммония и т. п.) – в результате выделения аммиака.

Образование углерода за счет высокотемпературного воздействия препятствует смачиванию зерен кварца жидкой силикатной фазой в широком интервале температур. Это характерно для таких добавок, как битум, каменный уголь, кокс, мазут, сахар, нафталин, крахмал, торф, патока, декстрин, различные смолы и т. д.

Действие карбамида, канифоли, декстрина, крахмала, целлюлозы эффективно при температуре прогрева форм и стержней до 500 °С, при температурах 500–1000 °С рекомендуют использовать патоку, сахар, древесную муку, а феноловые смолы, пеки, пульвербакелит – при более высоких температурах.

Механизм действия этиленгликоля, глицерина основан на нейтрализации щелочности силикатов, что вызывает коагуляцию жидкого стекла.

Улучшение выбиваемости при использовании нефтебитума, поливинилхлорида основано на повышении поверхностной энергии расплавленного силиката натрия и ухудшении смачивания им зерен кварцевого песка.

Разупрочнение смесей вследствие различия коэффициентов объемного расширения смеси и вводимой добавки происходит вследствие модификационных превращений. Так, например, вермикулитовая слюда при нагреве до 800–1000 °С за счет удаления кристаллизационной влаги увеличивается в объеме в 15–20 раз, что значительно улучшает выбиваемость.

Изменение свойств смесей при модифицировании происходит в результате применения веществ с большей поверхностной энергией, чем у жидкого стекла, например, контакт Петрова, РАС, мылонафт, солей неорганических кислот.

Поверхностно-активные модификаторы, полиакриламид, сульфатное мыло интенсифицируют процесс массопереноса силиката натрия в раствор в процессе растворения силикат-глыбы.

Известно применение в составах жидкостекольных смесей комбинированных добавок – отработанное масло и алюминиевая пудра, графитовый порошок и ферросилиций, кокс и петролятум, каменноугольная пыль и нафталин, мочевины с гипсом. Эти материалы необходимо вводить в большом количестве, что оказывает негативное влияние на технологические свойства смесей.

Большой объем экспериментальных исследований в этом направлении выполнен аспирантами кафедры «Машины и технология литейного производства» под руководством Д. М. Кукуя.

В работе В. А. Скворцова [5] изучен механизм влияния комплексных природных органоминеральных добавок, содержащих как органические, так и минеральные вещества, на формирование начальной прочности жидкостекольных смесей и изменение ее после высокотемпературного воздействия расплавленного металла. Оптимальные составы легковыбиваемых формовочных и стержневых смесей содержат 1,0–2,0 мас.% керогена-70, 1,0–4,0 мас.% кукурсита, 1,0–5,0 мас.% сланцевой породы.

Разупрочнение жидкостекольных смесей происходит в результате разрушения пленки силикатного связующего газами, образующимися в процессе термодеструкции сланцевой добавки, образования новых тугоплавких систем – смешанных кальцийнатриевых силикатов, акерманита и геленита, препятствующих спеканию зерен наполнителя. Образующийся при термодеструкции органических веществ пиролитический углерод затрудняет восстановление сплошности пленки.

Для улучшения свойств жидкостекольного связующего и смесей на его основе простой способ введения модифицирующих добавок в готовое жидкое стекло малоэффективен. Перспективным способом модифицирования жидкостекольного связующего является воздействие на коллоидную структуру и физико-химические свойства связующего материала в процессе автоклавного модифицирования жидкого стекла органическими и неорганическими материалами. В данном технологическом процессе создаются наиболее благоприятные термодинамические и химические условия для встраивания и закрепления в силикатной матрице взаимопроникающих пространственных фрагментарных структурных сеток полимерного модификатора, т. е. для целенаправленного изменения и управления свойствами связующих. Процесс химического взаимодействия жидкости с поверхностью твердого тела в процессе автоклавного растворения протекает на несколько порядков быстрее.

Автоклавное модифицирование позволяет расширить спектр используемых модификаторов. Модифицирование жидкого стекла высокомолекулярными соединениями обеспечивает получение структурированного материала с взаимопроникающими сетками высокомолекулярных соединений и кремнекислородных низкомолекулярных полимеров. Расход высокомолекулярных соединений и степень структурированности зависит в первую очередь от длины их макромолекул, а также количества и вида функциональных групп.

Автоклавное модифицирование неорганическими цепочечными фосфатами натрия позволяет повысить скорость процесса растворения силикат-глыбы в 1,5–2,0 раза. Ускорение процесса происходит в результате уменьшения размеров коллоидных частиц кремнезема. Улучшение смачиваемости зерен песка связующим способствует получению мелкодисперсной структуры отвержденного связующего, что ведет к повышению когезионной прочности. Разупрочнение системы после высокотемпературного воздействия обусловлено появлением значительных напряжений, образование которых связано с формированием силикофосфатных фаз в связующем. Образование новых фаз приводит к повышению температуры плавления модифицированного связующего, причем количество кристаллических фаз увеличивается с ростом температуры, за счет чего происходит смещение второго максимума работы выбивки в область температур, превышающих 1200–1300 °С, работа выбивки смесей снижается в 1,5–8 раз [6].

В качестве модификаторов в работах [7, 8] авторы использовали органические соединения с высоким содержанием углерода карбоцепной предельной и непредельной структуры (карбамид и полиакриламид). Введение органоминерального связующего (полиакриламида до 0,2% или карбамида до 2%) в состав смеси позволяет получить более высокую прочность пленки на разрыв и величину сил адгезии к поверхности кварца (на 10–15%) по сравнению с обычным жидким стеклом. Предлагаемая технология позволила уменьшить расход органических водорастворимых модификаторов в составе связующего в 5–10 раз.

При растворении силикат-глыбы могут быть использованы добавки гидрола, сульфитно-дрожжевой бражки, водоземлюсионной фенолформальдегидной смолы, глицерина. Модификаторы адсорбируются на поверхности раздела микрофаз, понижают свободную энергию поверхности. Органические модификаторы вызывают значительное увеличение вязкости связующих, поэтому растворение необходимо вести до получения органоминерального связующего плотностью 1380–1420 кг/м<sup>3</sup>.

Увеличение модуля жидкого стекла с органоминеральными добавками оказывает положительное влияние на выбиваемость отливки. При температурах 350–600 °С происходит деструкция эфиров полиакриловой кислоты с интенсивным выделением газообразных продуктов (аммиака, оксида углерода и водорода), которые разупрочняют силикатную основу связующего материала. При дальнейшем увеличении температуры до 1000 °С происходит конденсация углеродных цепей с образованием прочных оплавленных углеродных мостиков. Низкая смачивающая способность расплавом силиката натрия препятствует восстановлению целостности жидкостекольной пленки, что способствует снижению работы выбивки.

Оптимальный состав связующего материала: 0,3–1,0% – при использовании карбамида; 0,05–0,15 – полиакриламида; остальное – вода (50%) и силикат-глыба, состава смеси: 4,5–5,5% – органоминеральное связующее; 3,0–4,0 – феррохромовый шлак; остальное – огнеупорный наполнитель.

Эффективный метод комплексного модифицирования предложен в работах [9, 10], в качестве модификаторов при автоклавном модифицировании жидкостекольных композиций используются высокомолекулярный органический полимер (полиакриламид) и неорганический фосфорсодержащий мономер – силикофосфат. Применение силикофосфата в процессе автоклавного растворения силикат-глыбы невозможно из-за кислого характера реакции гидролиза. Сочетание положительного влияния органических полимеров и неорганических мономеров позволяет получить комплексный модификатор, который позволяет устранить некоторые недостатки жидкостекольных смесей.

Использование полиакриламида позволило повысить когезионную и адгезионную прочность вяжущих композиций, отвержденных ацетатом этиленгликоля, на 15–20%. Когезионная прочность увеличивается за счет снижения внутренних напряжений в отвержденной пленке связующего, полноты гелеобразования и измельчения структурных составляющих связующего материала. Рост адгезионной прочности связан с участием в формировании связей кварцевой подложки с силанольными функциональными группами, введенными в структуру связующего модификатором. Повышение прочности композиций достигается также за счет увеличения поверхностной активности глобул силикагеля и прочности связи между глобулами. Образование непрерывной высокодисперсной сетки геля кремниевой кислоты способствует повышению прочности вяжущей композиции и смесей на ее основе.

По сравнению с исходной жидкостекольной композицией в результате образования тугоплавких соединений происходит повышение температуры плавления модифицированной вяжущей системы на 250–300 °С.

Релаксация возникающих в процессе отверждения внутренних напряжений в результате структурирующего действия высокомолекулярного соединения ведет к увеличению пластичности жидкостекольных смесей. За счет термодеструкции органического модификатора в присутствии полиакриламида происходит разупрочнение системы в температурном диапазоне 400–600 °С. Для достижения этой цели в температурном интервале 800–1400 °С целесообразно использовать силикофосфат и его модификации. При нагреве происходит образование многофазной системы, вызывающей значительные внутренние напряжения в пленке связующего, которые в процессе охлаждения ведут к растрескиванию композиции по границам раздела фаз.

Применение комплексного модификатора позволило повысить первоначальную прочность жидкостекольных смесей на 20–25%, в 8–10 раз улучшить пластичность смесей, а также в 5–6 раз уменьшить остаточную прочность. Использование комплексных модификаторов дало возможность на 10–15% сократить расход связующего материала и отвердителя, в 3–7 раз уменьшить трудоемкость операций выбивки жидкостекольных смесей при получении стальных и чугуновых отливок.

В работе [11] изучен механизм модифицирующего действия на структуру жидкостекольного связующего многоатомных спиртов (глицериновый гудрон, ксилитан и меласса), отверждаемых сложными эфирами. Присутствие многоатомных спиртов в процессе автоклавного растворения силикат-глыбы способствует образованию слабоструктурированного жидкого стекла, что ведет к повышению его вяжущих свойств. Высокая реакционная способность многоатомных спиртов обусловлена наличием гидроксильных групп, которые оказывают существенное влияние на диспергирование структурных составляющих жидкого стекла. В процессе растворения силикат-глыбы повышенная адсорбционная активность многоатомных спиртов ведет к образованию защитных оболочек на коллоидных частичках кремнезема. С увеличением содержания многоатомных спиртов процесс растворения замедляется, особенно это характерно для жидкого стекла, модифицированного мелассой.

Многоатомные спирты не только способствуют повышению прочности каркаса, а также увеличению пластичности отвержденных пленок связующего, так как в структуре сохраняется характерная для линейных молекул углеводородов гибкость. Механизм их действия на снижение напряжений различен. Развитие напряжений необходимо связывать с процессами, происходящими в пленках связующего при различных температурах, так, например, удаление кристаллизационной воды при температурах 310–590° С, разложение и выгорание многоатомных спиртов, термодеструкции сложного эфира и т. д. Ксилитан наряду с термической деструкцией интенсифицирует процесс удаления интермицеллярной влаги, в максимальной степени измельчает структуру жидкого стекла, тем самым, увеличивает прочность каркаса. Меласса способствует повышению пластичности жидкого стекла, что обусловлено более высокой степенью полимеризации, а также гибкостью молекул продуктов разложения сахарозы. По активности в отношении повышения реакционной способности связующего модификаторы можно расположить в следующий ряд: меласса – глицериновый гудрон – ксилитан.

Оптимальные технологические параметры процесса автоклавного модифицирования жидкого стекла многоатомными спиртами: температура – 160–170 °С, давление – 0,8–1,0 МПа, при оптимальном содержании многоатомных спиртов от массы силикат-глыбы – 6%.

Получение равномерной пленки связующего на поверхности зерен наполнителя зависит от поверхностного натяжения, которое снижается в зависимости от количества гидроксильных групп и степени полимеризации модификаторов, особенно это характерно для глицеринового гудрона и мелассы при их малой концентрации (до 1,5–2,0%). Спирты вызывают снижение количества свободной щелочи в жидком стекле, которая препятствует переходу коллоидного раствора в гель и способствуют повышению реакционной способности жидкого стекла.

Наиболее благоприятное действие на структурирование жидкого стекла оказывают многоатомные спирты, которые характеризуются длинными молекулярными цепями, обладают высокой адсорбционной способностью и не разлагаются при температуре автоклавного растворения силикат-глыбы. Длинноцепочечные молекулы мелассы больше всего способствуют структурированию макромолекул жидкого стекла. Высокая адсорбционная способность ксилитана позволяет получить более высокую прочность форм и стержней.

Достигнутое увеличение прочностных характеристик смесей, которое составляет до 20%, позволяет эквивалентно снизить расход связующего в смеси.

На снижение работы выбивки (30–65%) после нагрева смеси до температуры 800 °С наиболее эффективно действие ксилатана, который способствует максимальному измельчению структуры жидкого стекла, повышению прочности каркаса.

Оптимальное количество модификатора относительно массы силикат-глыбы: ксилатан – 1,5–3,0%, меласса, глицериновый гудрон – 1,5–6,0%.

Применение многоатомных спиртов для модифицирования жидкого стекла в смесях, отверждаемых углекислым газом, несмотря на улучшение выбиваемости, не приводит к улучшению их технологических свойств.

Отсутствие свободных связей для встраивания реагентов в структуру связующего материала существенно ограничивает возможность химического модифицирования раствора.

Огромное количество разнообразных добавок, предлагаемых для улучшения выбиваемости жидкостекляных смесей, обусловлено сложностью процессов, происходящих в смесях при высокотемпературном воздействии. Предлагаемые рекомендации часто носят противоречивый характер, что указывает на недостаточную изученность процесса и необходимость проведения систематизированных исследований с целью поиска новых технологических решений данной проблемы.

Таким образом, для того чтобы получить оптимальную структуру, необходимо обеспечить присутствие в силикатном растворе коллоидных частиц жидкого стекла и активных функциональных групп полимерного модификатора, способного взаимодействовать с этой поверхностью. Однако без приложения внешнего воздействия на жидкое стекло это достаточно трудно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Панасюгин А. С.** Кинетика сорбции паров изопропанола на природном и кислотно-активированном шунгите. Механизм активации шунгита / А. С. Панасюгин, А. Р. Цыганов., Н. П. Машерова и др. // Тр. БГТУ. 2017. Сер. 2. № 2. С. 164–169.
2. **Походня И. Т.** Жидкостекляные смеси на ошелаченных песках / И. Т. Походня, Л. И. Лихачев, В. Д. Чмеленко и др. // Литейное производство. 1969. № 10. С. 35.
3. **Кукуй Д. М.** Исследование процессов активации связующих материалов электрическими полями: дис. ... канд. техн. наук. Минск, 1974. 207 с.
4. **Логиновский А. Н.** Электролитическая активация жидкостекляного связующего / А. Н. Логиновский, А. Н. Копылов // Вопросы теории и технологии литейных процессов: Сб. науч. тр. ЧПИ. Челябинск, 1983. С. 24.
5. **Скворцов В. А.** Разработка и исследование легковыбиваемых жидкостекляных смесей: дис. ... канд. техн. наук. Минск, 1985. 222 с.
6. **Мыльникова Н. Д.** Разработка технологических процессов получения и использования модифицированного полимерными фосфатами силикатного связующего материала: дис. ... канд. техн. наук. Минск, 1987. 217 с.
7. **Ушакова И. Н.** Разработка и исследование технологических процессов получения и использования органоминеральных связующих материалов для формовочных и стержневых смесей: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Минск, 1981. 17 с.
8. **Кукуй Д. М.** Исследование процессов получения и использования органоминеральных материалов на основе жидкого стекла / Д. М. Кукуй, А. М. Милов, А. М. Дмитриевич и др. // Литейное производство. 1980. № 8. С. 10–11.
9. **Кукуй Д. М.** Автоклавное модифицирование жидкого стекла высокомолекулярными соединениями / Д. М. Кукуй, В. В. Шевчук, М. Н. Корженевич и др. // Литейное производство. 1989. № 2. С. 10–11.
10. **Кукуй Д. М.** Влияние полифосфата натрия на свойства модифицированного силикатного связующего / Д. М. Кукуй, Н. Д. Мыльникова, В. А. Есепкин и др. // Металлургия. Мн.: Выш. шк., 1986. Вып. 20. С. 58–60.
11. **Хайко Г.** Разработка модифицированных многоатомными спиртами жидкостекляных связующих материалов и смесей на их основе, отверждаемых сложными эфирами: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Минск, 1989. 14 с.

## REFERENCE

1. **Panasyugin A. S., Cyganov A. R., Masherova N. P. and oth.** Kinetika sorbcii parov izopropanola na prirodnom i kislotno-aktivirovannom shungite. Mekhanizm aktivacii shungita [Kinetics of sorption of isopropanol vapor on natural and acid-activated shungite. Shungite activation mechanism]. *Trudy BGTU = Proceedings of BGTU*, 2017, series 2, no. 2, pp. 164–169.
2. **Pohodnya I. T., Lihachev L. I., Chmelenko V. D. and oth.** Zhidkostekol'nye smesi na oshchelachennyh peskah [Liquid-glass mixtures on alkalized sands]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry production*, 1969, no. 10, p. 35.
3. **Kukuj D. M.** *Issledovanie processov aktivacii svyazuyushchih materialov ehlektricheskimi polyami*. Diss. kand. tekhn. nauk [Research of the processes of activation of binding materials by electric fields. Ph. D. In Engineering]. Minsk, 1974. 207 p.
4. **Loginovskiy A. N., Kopylov A. N.** Elektroliticheskaya aktivaciya zhidkostekol'nogo svyazuyushchego [Electrolytic activation of a liquid-glass binder]. *Voprosy teorii i tekhnologii litejnyh processov. Sb. nauchnyh trudov ChPI = Questions of theory and technology of foundry processes: Sat. scientific works CPI*, 1983, pp. 24.
5. **Skvorcov V. A.** *Razrabotka i issledovanie legkovybivaemyh zhidkostekol'nyh smesej*. Diss. kand. tekhn. nauk [Development and research of easy knockout liquid-glass mixtures. Ph. D. In Engineering]. Minsk, 1985. 222 p.
6. **Myľnikova N. D.** *Razrabotka tekhnologicheskikh processov polucheniya i ispol'zovaniya modifitsirovannogo polimernymi fosfatami silikatnogo svyazuyushchego materiala*. Diss. kand. tekhn. nauk [Development of technological processes for the production and use of a polymer-modified phosphate silicate binder. Ph. D. In Engineering]. Minsk, 1987. 217 p.

7. **Ushakova I. N.** *Razrabotka i issledovanie tekhnologicheskikh processov polucheniya i ispol'zovaniya organomineral'nyh svyazuyushchih materialov dlya formovochnyh i sterzhnevyyh smesey.* Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk [Development and research of technological processes for obtaining and using organomineral binding materials for molding and core compounds. Abstract of diss. of Ph. D. In Engineering]. Minsk, 1981. 17 p.

8. **Kukuj D. M., Milov A. M., Dmitrovich A. M. and oth.** Issledovanie processov polucheniya i ispol'zovaniya organomineral'nyh materialov na osnove zhidkogo stekla [Research of the processes of obtaining and using organomineral materials based on liquid glass]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry production*, 1980, no. 8, pp. 10–11.

9. **Kukuj D. M., Shevchuk V. V., Korzhenevich M. N. and oth.** Avtoklavnoe modifitsirovanie zhidkogo stekla vysokomolekul'yarnymi soedineniyami [Autoclave modification of liquid glass by high-molecular compounds]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry production*, 1989, no. 2, pp. 10–11.

10. **Kukuj D. M., Myl'nikova N. D., Esepkin V. A. and oth.** Vliyanie polifosfata natriya na svoystva modifitsirovannogo silikatno-go svyazuyushchego [The effect of sodium polyphosphate on the properties of a modified silicate binder]. *Metallurgiya = Metallurgy*, Minsk, 1986, no. 20, pp. 58–60.

11. **Hajko G.** *Razrabotka modifitsirovannyh mnogoatomnymi spirtami zhidkostekol'nyh svyazuyushchih materialov i smesey na ih osnove, otverzhaemyh slozhnymi ehfirami.* Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk [Development of oil-glass binding materials modified by polyhydric alcohols and curing mixtures based on esters thereof. Abstract of diss. of Ph. D. In Engineering]. Minsk, 1989. 14 p.