

Д. М. КУКУЙ, БГА, Н. В. АНДРИАНОВ,
ГОМЕЛЬСКИЙ З-Д «ЦЕНТРОЛИТ»

The authors list methods of modification of silicate binding agent with the purpose to secure high quality of castings and ecological cleanliness.

АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ЖИДКОГО СТЕКЛА

Наряду с неоспоримыми преимуществами жидкостекольные смеси имеют и серьезные недостатки, такие, как повышенная хрупкость, затрудненная выбиваемость и регенерируемость, которые сдерживают еще более широкое использование этих смесей в литейных цехах. Однако совершенно очевидно, что возможности жидкого стекла как связующего материала стержневых и формовочных смесей еще далеко не исчерпаны. Поэтому на современном этапе требуются более детальное изучение структуры и свойств жидкого стекла и разработка на этой основе принципиально нового подхода к созданию модифицированных силикатных (жидкостекольных) связующих материалов (МСС), обладающих комплексом свойств, которые позволили бы решить следующие основные задачи, направленные на повышение эффективности их использования:

- обеспечение оптимальных режимов отверждения стержней и форм в оснастке и требуемого уровня их физико-механических свойств (объемной и поверхностной прочности, гигроскопичности, хрупкости и т. д.);
- снижение остаточной прочности стержней и форм в широком (300—1200°C) интервале температур, т. е. улучшение выбиваемости смесей из отливок;
- облегчение регенерируемости формовочных и стержневых смесей.

Указанные задачи необходимо решать комплексно, т. е. улучшать исходные свойства смесей и одновременно облегчать их выбиваемость из отливок и регенерируемость.

В настоящее время накоплен определенный опыт (в основном научно-исследовательского плана) направленного изменения физико-технологических характеристик жидкого стекла (вязкости, поверхностного натяжения, краевого угла смачивания, реакционной способности и т. д.). Однако при выполнении большинства работ преследовалась цель добиться лишь улучшения выбиваемости жидкостекольных смесей, а не повышения их прочностных свойств и сокращения расхода связующего материала. Обобщив имеющиеся данные, все работы, связанные с изменением структуры и свойств жидкого стекла, по способу воздействия на связующий материал можно разделить на две основные группы:

безреагентные и реагентные методы. Из безреагентных методов следует выделить следующие: электрические, электромагнитные и механические.

Однако, как показала практика, электроактивация жидкого стекла имеет ряд существенных недостатков. Это, во-первых, низкая стабильность получаемых результатов, зависящая от многих факторов (температура, влажность, давление окружающей среды, электропроводность и плотность связующего и т. д.), во-вторых, достаточно быстрая релаксация свойств связующего (0,5—1,5 ч) и, в-третьих, отсутствие стандартного, серийно выпускаемого для осуществления процесса электроактивации связующих материалов оборудования.

Все указанные недостатки, за исключением последнего, присущи и методу электромагнитной обработки связующих. Он также не нашел широкого применения в литейных цехах, несмотря на довольно высокую эффективность. Так, например, исследование влияния "смагничивания" жидкого стекла на физико-механические свойства самотвердеющей смеси, состоящей из 90% песка 1К02А, 4% феррохромового шлака (ФХШ) и 6% ЖС ($m=2,75$; $\gamma=1400$ кг/м³), показало, что использование жидкого стекла, обработанного при напряженности магнитного поля 30 А/м, позволяет на 12—50% повысить прочность смеси. Высокая скорость релаксации и низкая стабильность свойств активированного электрическим полем или омагниченного жидкостекольного связующего материала могут быть объяснены тем, что жидкое стекло представляет собой подвижную систему, подверженную существенным изменениям, обусловленным различными причинами. Вследствие этого структура и свойства жидкого стекла, образовавшиеся в результате электрофизического воздействия, в очень короткий промежуток времени релаксируют до исходного состояния.

Учитывая это, наиболее эффективными представляются способы химического модифицирования жидкого стекла как в период его автоклавного получения в электрическом поле, так и в процессе электрической или электрогидравлической обработки связующего материала. Использование в процессе электрофизической обработки жидкого стекла высокомолекулярных модификаторов способствует

структурированию полученного модифицированного силикатного связующего и стабилизации его свойств (время релаксации повышается от 0,5—1,5 ч до нескольких месяцев). Кроме того, подобное "закрепление" структуры силикатного связующего делает практически невозможным воздействие на протекание процесса активации модифицированного силикатного связующего (МСС) таких факторов, как температура и влажность окружающей среды, атмосферное давление и т.д.

К механическим методам безреагентной активации жидкого стекла следует отнести его ультразвуковую, вибрационную и дезинтеграторную обработку. В настоящее время эти методы воздействия на свойства жидкого стекла находятся еще в стадии исследований, публикации об их эффективности практически отсутствуют.

Как указывалось выше, вторым и основным по значимости направлением воздействия на свойства жидкого стекла и смесей на его основе является реагентная активация связующего, т. е. растворение в нем добавок-модификаторов. Однако до недавнего времени выбор того или иного модификатора для жидкого стекла и определение его содержания осуществлялось методом эмпирического подбора без анализа механизма влияния добавок на структуру и свойства связующего материала. По-видимому, именно в связи с этим, несмотря на то что в настоящее время известно достаточно большое количество модификаторов жидкого стекла, в практике используются лишь очень немногие из них и то лишь в составах смесей, отверждаемых в основном CO_2 .

Так, например, уже сравнительно давно как у нас в стране, так и за рубежом применяются добавки сахаридов, оказывающие положительное влияние на выбиваемость жидкостекольных смесей. И если за рубежом в качестве добавки к жидкому стеклу (в количестве 0,1—20,0%) предлагается использовать такие материалы, как моно-, ди-, олиго- или полисахариды в виде глюкозы, ксилитозы, галактозы, мальтозы, арабинозы, крахмала, сахарозы, фруктозы (пат. 53-52076, 53-110896 Япония; пат. 1566417 Англия; пат. 117271 Франция; пат. 2861893 США), то в СССР было запатентовано связующее на основе побочного продукта производства глюкозы — "гидросил" (а.с. 172964 СССР), представляющее собой раствор 20%-ного гидрола ДС, являющегося двойным соединением сахаров и хлористого натрия, и 80%-ного жидкого стекла. "Гидросил" успешно использовался в смесях для CO_2 -процесса и в ЖСС. Однако его применение в составах смесей, отверждаемых сложными эфирами, оказалось невозможным вследствие недостаточно высоких показателей живучести и прочности. В связи с этим во ВНИИлитмаше было разработано жидкостекольное связующее (а.с. 1156806 СССР), отвергаемое сложноэфирными реагентами и включающее (мас. %): водный раствор силиката щелочного металла — 61,5—71,5; материал на основе углеводов в виде побоч-

ных продуктов переработки растительного сырья — 28,5—38,5, в качестве которых могут использоваться гидрол зеленая патока, древесные сахара. Известны жидкостекольные связующие, получаемые путем сочетания жидкого стекла с другими продуктами переработки растительного сырья, например, пресными оттеками, представляющими собой глюкозные утфеля (а.с. 644316 СССР), дефикатом — минеральным побочным продуктом при производстве сахаров (а.с. 814548 СССР), кубовыми остатками при производстве глицерина и древесины (а.с. 545114 СССР). Общий недостаток этой группы модификаторов жидкого стекла — их способность повышать гигроскопичность смеси, что приводит к разупрочнению форм и стержней, особенно после длительной их выдержки на воздухе. Кроме того, практически все сахариды, включая и упомянутые побочные продукты производства, являются либо пищевыми, либо кормовыми продуктами, что также существенно ограничивает объемы их применения в составах формовочных и стержневых смесей.

Проведенные еще в начале 70-х годов исследования, направленные на совершенствование CO_2 -процесса, показали, что введение в смесь некоторых неорганических солей щелочных или щелочно-земельных металлов позволяет уменьшить длительность продувки CO_2 и повысить прочность отвержденных форм и стержней. Так, фирма "Foseco" (Англия) уже давно выпускает комбинированную добавку для жидкого стекла Dexil-35, содержащую (мас. %): декстрин — 50, карбонат кальция — 25 и оксид железа или двуокись марганца — 25. В соответствии с заявкой ФРГ 2946500 к жидкому стеклу предлагается добавлять 0,1—2,0% V_2O_5 в виде раствора метабората калия, что способствует повышению прочностных свойств жидкостекольных смесей. ВНИИлитмашем предложено использовать в смесях по CO_2 -процессу добавку хлорида натрия, оказывающего стабилизирующее и упрочняющее действие, благодаря чему содержание жидкого стекла можно снизить на 10—15%. К аналогичным результатам может привести растворение в жидком стекле натриевых солей смоляных кислот в количестве 0,25—0,4 мас. % (а.с. 343988 СССР), 4,0—7,0 мас. % водного сульфата железа (а.с. 1069922 СССР) или 0,4—0,8 мас. % персульфата натрия. Механизм упрочнения жидкостекольной смеси добавкой сульфата натрия, обладающего ненасыщенными валентными связями, предположительно связан с его окислением до сульфата натрия по реакции $2\text{NaSO}_3 + \text{SO}_2 = 2\text{NaSO}_4$ с последующим образованием уплотненных пространственных силикатно-сульфатных структур. Однако это предположение еще требует серьезного экспериментального подтверждения с помощью современных методов физико-химического анализа. Общими недостатками указанных солевых модификаторов жидкого стекла, существенно снижающими эффективность их использования, являются довольно большой расход, относительная дороговизна и

дефицитность, способность вызывать повышенную коррозию оборудования, а также недостаточно высокая стабильность ожидаемых от модифицирования результатов.

Известно промышленное использование в качестве модификаторов жидкого стекла полимерных фосфатных соединений — триполифосфата натрия и полиметафосфата натрия. В соответствии с патентами США (2895836, 4171984) жидкое стекло предлагается модифицировать такими добавками, как трифенилфосфат, трикрезилфосфат, триполифосфат натрия, триполифосфат алюминия. Введение 2,5—4,0 мас. % триполифосфата натрия в жидкое стекло приводит к некоторому повышению плотности и условий вязкости, а также снижению модуля связующего, так как катионы фосфата натрия переходят в раствор, увеличивая тем самым общее содержание щелочного металла. Установлено, что добавка триполифосфата натрия способствует повышению удельной прочности связующего и улучшению выбиваемости смеси.

Исследованиями, проведенными во ВНИИлитмаше, установлена высокая эффективность введения в жидкое стекло 50%-ного водного раствора полиметафосфата натрия. При общем содержании связующего 3,5 мас. % (2,5 мас. % жидкого стекла плотностью 1480—1500 кг/м³ с модулем 2,0—2,2 и 1,0 мас. % раствора фосфата) прочность смеси при сжатии после продувки СО₂ составляет не менее 1,5 МПа, т. е. на 30—50% больше, чем у традиционных жидкостекольных смесей. Благодаря пониженному содержанию подобного модифицированного связующего материала смесь обладает существенно облегченной выбиваемостью из отливок. Широкое использование указанных полимерных фосфатов натрия в литейном производстве сдерживается по двум причинам: во-первых, это их острый и устойчивый дефицит, во-вторых, отсутствие систематизированных исследований, которые позволили бы на научной основе разработать наиболее рациональные приемы модифицирования жидкого стекла полифосфатами с целью их эффективного и рационального использования.

Уже сравнительно давно известно применение различных продуктов переработки нефти для улучшения выбиваемости жидкостекольных смесей. Но в связи с тем что это, как правило, гидрофобные материалы, их введение в жидкое стекло сопряжено с рядом технологических трудностей. Так, например, разработанный в Болгарии вариант использования добавок битума к жидким стеклам предусматривает введение в битумный расплав с температурой 130—140°C 0,5 мас. % битума ПАВ катионного типа в виде ди- или полиамиона карбоновой кислоты. Полученная жидкая масса охлаждается до температуры 60—80°C и смешивается с жидким стеклом в количестве 20% его массы, в результате чего образуется достаточно устойчивая при хранении эмульсия.

В качестве добавок в жидкое стекло предлагается использовать и различные высокомолекулярные

смолы. Основное их назначение — улучшение выбиваемости. Так (пат. 14511652 Англия), предлагается 6—60 мас. % (предпочтительнее 20 мас. %) полимеризованной смолы сочетать с 40—94 мас. % (предпочтительнее 80 мас. %) жидкого стекла. Эту смолу специально синтезируют путем совместного нагрева в присутствии катализатора (едкого натра), фенола, углевода (сахарида) и формальдегида. Предлагается также связующий материал (пат. 1447770 Англия), включающий 65 мас. % жидкого стекла, 5 мас. % едкого натра и 30 мас. % синтетической смолы, представляющей собой продукт поликонденсации формальдегида совместно с фуриловым спиртом, фенолом или мочевиной. Имеется еще ряд зарубежных патентов, предлагающих решение проблемы улучшения выбиваемости жидкостекольных смесей за счет применения связующего, основой которого является жидкое стекло с растворенными в нем добавками; эпоксидной смолы (пат. 52-92824 Япония) или фенолформальдегидной смолы (пат. 66734 СРР, пат. 7604199 Франция), или сополимера малеиновой кислоты (пат. 53-124120 Япония), или дифенилсульфона (до 25% мас.) — побочного продукта или отхода, получаемого при сульфировании бензола или толуола (а.с. 183474 ЧССР) и др. Однако у нас в стране подобные растворы жидкого стекла не применяются в основном из-за сложности приготовления специальных модификаторов и дефицитности их составляющих.

Большую группу предлагаемых многими авторами модификаторов жидкого стекла представляют высокомолекулярные соединения, отличающиеся строением, молекулярной массой, количеством и видом функциональных групп и т. д.

Во многих зарубежных патентах (пат. 47-51687 Япония; заявка 2518485 ФРГ; пат. 142487 ЧССР; пат. 4162238 США и др.) предлагается использовать в качестве добавок в жидкое стекло поливиниловый спирт, эфиры целлюлозы, водную дисперсию поливинилацетата.

В некоторых работах японских специалистов (заявки 54-141317, 55-156638, 55-40036 и др.) отмечается, что прочность жидкостекольных смесей можно повысить введением в жидкое стекло акриловых полимеров — акриловой кислоты и ее солей, полиакриламида (ПАА). Положительное влияние ПАА, вводимого в виде 10%-ного водного раствора в автоклав в процессе растворения силикат-глыбы, впервые было установлено белорусскими литейщиками.

В последние годы появилось достаточно большое количество зарубежных патентов и авторских свидетельств, а также отдельные публикации, в которых предлагается в качестве модификаторов жидкого стекла использовать вещества, содержащие аммонийную группу и включающие в себя как низко-, так и высокомолекулярные соединения. Так, например, в работах (а.с. 861306, 1083458 СССР), внедренных на сумском заводе "Центролит", предлагается использовать в качестве модификаторов

жидкого стекла, применяемых в автоклавном процессе получения связующего, вещества, выбранные из групп: карбамид, углекислый аммоний, сернокислый аммоний, гидроксид аммония и хлорид аммония.

Во многих зарубежных патентах (пат. 4329177, 2926098 США; пат. 1170192 Франция; пат. 50-79340 Япония и др.) предлагается наряду с технической мочевиной в жидкое стекло вводить и другие уже упоминавшиеся модификаторы: сахараиды, фурфуроловый спирт, многоатомные спирты и др. Как указано в патентных описаниях, использование таких комплексных модификаторов позволяет повысить реакционную способность жидкого стекла, увеличить прочностные свойства смесей и улучшить их выбиваемость из отливок.

Краткий обзор существующих модификаторов жидкого стекла подтверждает многообразие их химического состава и возможного воздействия на структуру и свойства связующего, что обусловлено в первую очередь отсутствием научно обоснованных теоретических положений по выбору модификаторов. В специальной научной литературе практически нет конкретных сведений по технологии

модифицирования и свойствам получаемых связующих материалов. В тех же случаях, когда указано, что модифицирование осуществляется введением добавок непосредственно в жидкое стекло, расход модификатора, как правило, довольно высокий (до 20—30 мас. %), а достигаемые результаты не всегда удовлетворительны. Это связано с тем, что в сильнощелочной среде жидкого стекла при введении любых добавок, не вызывающих гелеобразование, комплексообразования не происходит. В результате невозможно значительно изменить структуру, а следовательно, и свойства (за исключением вязкости и поверхностного натяжения) связующего материала. Опыт автоклавного модифицирования, осуществляемого в процессе растворения силикат-глыбы, когда возможно совместное образование растворов модификатора и жидкого стекла, а также их химическое взаимодействие, "закрепляющее" образующуюся структуру, свидетельствует о его высокой эффективности, связанной, во-первых, с существенным сокращением расхода модификатора, а, во-вторых, с получением стабильного модифицированного силикатного связующего с заранее заданными свойствами.