

П. А. БОРСУК
А. М. ЛЯСС

ЖИДКИЕ САМО- ТВЕРДЕЮЩИЕ СМЕСИ



МОСКВА «МАШИНОСТРОЕНИЕ» 1979

ББК 34.61

Б83

УДК 621.742.4 : 661.683/684

W177954

Рецензент *Я. И. Медведев*

Борсук П. А., Лясс А. М.

Б83 Жидкие самоотвердеющие смеси.— М.: Машиностроение, 1979.— 255 с., ил.

В пер.: 1 р. 30 к.

В книге рассмотрен широкий круг вопросов, относящихся к теории получения и практике применения жидких самоотвердеющих смесей. Описаны исходные материалы для приготовления смесей, принципы выбора пенообразователей и отвердителей, составы и свойства смесей, технология изготовления форм и стержней.

Книга рассчитана на инженерно-технических работников литейного производства.

Б $\frac{31204-077}{038(01)-79}$ 77-79. 2704020000

ББК 34.61
6П4.1

© Издательство «Машиностроение», 1979 г.

Одной из главных задач развития современного машиностроения, а следовательно, и литейного производства является дальнейшее повышение производительности труда и качества продукции на основе комплексной механизации и автоматизации производственных процессов, применения прогрессивной техники и технологии. При этом особое внимание уделяется существенному сокращению доли ручных операций и улучшению условий труда рабочих.

Следует признать, что в литейном производстве удельный вес ручного труда особенно велик. Это в первую очередь относится к процессам изготовления стержней и форм в отраслях с единичным, мелкосерийным и крупносерийным характером производства. В то же время на эти отрасли приходится больше половины общего выпуска литья.

Низкий уровень механизации в данном случае объясняется трудностью ее осуществления из-за многообразия номенклатуры, типоразмеров, а часто и больших габаритных размеров изготавливаемых стержней и форм.

Хорошо известные механизированные способы изготовления стержней с помощью пескодувных и пескострельных машин позволяют получать стержни небольшого размера, требуют применения специальной оснастки и пригодны в основном для условий массового и серийного производства.

Процессы механизации изготовления форм в единичном и мелкосерийном производстве базируются, главным образом, на использовании встряхивающих машин и пескометов. Развитие этих процессов за последние годы шло по пути увеличения мощности встряхивающих машин, постепенного освоения пескометной формовки в сталелитейных цехах, применения новых методов уплотнения смеси прессованием, вибропрессованием и др. Однако даже при механизированных способах изготовления форм объем ручных работ остается большим. Особенно велика доля ручного труда при почвенной и кесонной формовке крупных отливок.

Почти все известные способы изготовления форм и стержней основаны на применении принципа уплотнения смесей. Отсюда можно прийти к выводу, что на основе применения известных пластических (требующих уплотнения) формовочных смесей не пред-

ставляется возможным успешно справиться с задачей коренной механизации процессов изготовления стержней и форм в единичном и мелкосерийном производстве.

Совершенно новые перспективы для решения этих задач открываются при применении разработанной в ЦНИИТмаше в содружестве с заводами, научно-исследовательскими и учебными институтами принципиально новой технологии изготовления стержней и форм из жидких самотвердеющих смесей (ЖСС).

Жидкие самотвердеющие смеси, как следует из их названия, сочетают в себе свойства жидкости, позволяющей получать стержни и формы свободной заливкой смеси, и способность самозатвердевать на воздухе в заданное время.

Иногда эти смеси называют наливными, псевдожидкими, жидкоподвижными. Нами принят термин «жидкая смесь». По нашему мнению, он достаточно полно характеризует свойства смеси и правомочен по двум соображениям. Во-первых, как будет показано ниже, жидкая формовочная смесь по своим реологическим свойствам представляет собой вязко-пластичную систему. Она отличается от истинных ньютоновских жидкостей, и по принятой терминологии ее можно назвать «неньютоновской, аномальной жидкостью». Во-вторых, жидкая смесь сразу после приготовления обладает в той или иной степени свойствами жидкости. Она, как и всякая жидкость, свободно принимает форму того сосуда, в который налита; она создает давление на стенки стержневого ящика или модель, которое подчиняется законам гидростатики.

При использовании ЖСС исключается трудоемкое ручное или машинное уплотнение смеси, а процесс изготовления стержней и форм сводится к простой операции заливки жидкой смеси в стержневой ящик или на модель.

Важное свойство жидкой смеси — самозатвердевание на воздухе — в свою очередь дает возможность отказаться от тепловой сушки стержней и форм (при применении самовысыхающих красок) или ограничиться кратковременной подсушкой водных красок. Все это вместе взятое позволяет в несколько раз повысить производительность труда на участках изготовления стержней и форм.

В случае применения ЖСС средства механизации существенно упрощаются. Жидкие смеси открывают реальную возможность для широкой комплексной механизации и автоматизации процессов изготовления стержней и форм в литейных цехах с единичным и мелкосерийным характером производства.

Эти и другие преимущества новой технологии способствовали быстрому распространению ее в литейном производстве СССР и ряда зарубежных стран. Широкое внедрение технологии началось в 1964 г. За последующие 10 лет объем выпуска литья по жидким смесям на заводах СССР увеличился почти в 10 раз. Технология нашла применение при производстве отливок из чугуна, стали и цветных сплавов в станкостроении, тяжелом, энер-

гетическом, дорожном, дизельном, металлургическом машиностроении, при изготовлении изложниц и т. д. Причем масса отливок, получаемых в стержнях и формах из ЖСС, колеблется от нескольких десятков килограммов до нескольких десятков тонн.

Одновременно возникла необходимость в проведении дальнейших исследований, связанных с доработкой составов ЖСС, изучением свойств смесей, изысканием новых рецептур ЖСС на основе других связующих материалов. Параллельно велись интенсивные работы по созданию средств механизации процесса и совершенствованию технологии применения жидких смесей.

Большие и важные работы в перечисленных направлениях выполнены рядом научно-исследовательских, учебных, проектно-конструкторских и технологических институтов, а также заводами. Помимо ЦНИИТмаша, следует назвать Харьковский, Киевский и Челябинский политехнические институты, Московский автодорожный институт, ВПКТИстройдормаш ВПТИтяжмаш, ВПТИлитром, Московский завод «Станколит», «Запорожсталь», Уралмашзавод им. С. Орджоникидзе, Южно-Уральский завод тяжелого машиностроения, Днепропетровский завод металлургического оборудования и многие другие.

Несмотря на большое число плодотворных исследований по ЖСС, проведенных как в Советском Союзе, так и за рубежом, до настоящего времени нет обобщающих работ в этой области и единого подхода к рассмотрению нового процесса во всех его аспектах. Не проанализирован также достаточно богатый и многолетний опыт применения ЖСС на заводах. Не определено место, которое должны занять ЖСС среди других процессов формообразования в литейном производстве.

Данная работа представляет собой попытку в какой-то мере восполнить этот пробел.

В книге в основном изложены результаты работ по жидким смесям, выполненных в ЦНИИТмаше под руководством или при участии авторов, а также результаты работ, проводившихся ЦНИИТмашем в содружестве с коллективами ряда заводов и институтов страны. В работах на разных стадиях ее выполнения от ЦНИИТмаша принимали участие С. С. Жуковский, З. Г. Усубов, Л. Д. Снулова, В. Г. Кузнецов, А. С. Варшавский, А. В. Волков, П. И. Побезимов, И. В. Валисовский, В. Н. Ромашкин, В. П. Краснощекова и др.

Авторы выражают благодарность коллективам ЦНИИТмаш и заводов за помощь при проведении работы и внедрении разработанной технологии в производство.

Идея применения жидких смесей в литейном производстве является не новой. Уже в течение нескольких десятилетий известно два технологических процесса, основанных на использовании смесей жидкой консистенции. Так, некоторое распространение получил способ изготовления отливок из алюминиевых и магниевых сплавов в гипсовые формы. Сущность технологии состоит в следующем. Жидкую смесь готовят из сухих компонентов (песка, гипса, талька, цемента и пр.) и воды, взятых в весовом соотношении 2 : 1. Приготовленная смесь схватывается в течение 4—7 мин. Затвердевшие формы проходят обработку в автоклавах под давлением 1,0—1,2 ат в течение 6—8 ч. Затем формы выдерживают не менее 14—15 ч и сушат при 235—245° С в течение 25—30 ч, а в отдельных случаях до 50 ч, после чего формы заливают металлом. Отливки, изготовленные в гипсовых формах, имеют повышенную точность размеров и хорошую (чистую) поверхность. Однако этот способ не пригоден для отливки черных сплавов.

Известен способ точного литья в керамические формы, разработанный Шоу в конце 40-х годов. Формы изготавливают из жидкой смеси на основе огнеупорного наполнителя и этилсиликатного связующего с добавкой гелеобразующего реагента. После затвердевания их прокаливают в течение 2—8 ч при температуре 900—950° С. Способом Шоу можно получать отливки из различных видов сплава, в том числе из чугуна и стали. Из-за высокой стоимости и большого расхода связующего этот способ находит применение, главным образом, для изготовления отливок небольшой массы специального назначения: штампов, кокилей, пресс-форм, предметов оснастки и др.

По указанным причинам оба названных способа получили крайне ограниченное распространение в литейном производстве, но их применение оправдано и экономически выгодно, когда ставится узкая специальная задача — получение отливок повышенной точности.

Очевидно, что доступная для широкой литейной практики технология формо- и стержнеобразования должна базироваться на

использовании недефицитных дешевых исходных компонентов смеси и простоте изготовления стержней и форм.

Простейший способ получения смеси жидкой консистенции — резкое увеличение в системе жидкой фазы за счет повышенного расхода связующего или растворителя, например воды, или за счет того и другого одновременно. Однако этот способ неприемлем как по экономическим, так и технологическим соображениям. Необходимо более эффективный способ разжижения смеси, позволяющий существенно снизить расход жидкой фазы и получить смесь с достаточно хорошей подвижностью. В этом плане интересно проанализировать существующие способы получения строительных растворов и бетонов, а также опыт керамического производства.

В строительной практике сравнительно давно известен способ повышения подвижности и улучшения удобоукладываемости бетонов и строительных растворов, основанный на использовании гидрофобизирующих и гидрофилизующих поверхностно-активных веществ (ПАВ) [7, 55, 69]. Последние дают также возможность значительно снизить водопотребность цементных растворов и бетонов. Так, при применении гидрофилизующих добавок водопотребность бетона или цементного раствора может быть снижена примерно на 15—20%, а при использовании гидрофобизирующих добавок — на 10—15%. С аналогичной целью применяют поверхностно-активные вещества и в керамическом производстве для приготовления шликеров. Хотя поверхностно-активные вещества и снижают водопотребность бетонов и строительных растворов, содержание в них водной фазы остается довольно большим — не менее 10% по отношению к сухим составляющим.

Известно также применение ПАВ и в литейном производстве для повышения текучести обычных пластичных смесей, главным образом с целью снижения усилий прессования при изготовлении форм под повышенным давлением. В данном случае речь идет о текучести смеси в общепринятом понятии, когда это определение характеризует способность смеси обеспечивать получение четкого отпечатка модели при механическом воздействии на смесь.

Ж. Пасселек и А. Семенов [Пат. 964785 (Франция)] еще в 1940 г. предложили применять для повышения текучести смеси с жидким стеклом смачивающие и диспергирующие поверхностно-активные вещества. Как они отмечают, это дает возможность значительно снизить давление прессования при изготовлении форм или при равном давлении прессования получать изделия с большей плотностью. Смачивающее и диспергирующее вещество снижает поверхностное натяжение жидкости, способствует равномерному распределению связующего на частицах наполнителя, вследствие чего можно значительно снизить содержание в смеси силиката натрия.

Сотрудники Харьковского политехнического института [15, 73, А. с. 129293 (СССР)] предложили применять для получения

жидкостекольных формовочных смесей с высокой текучестью синтетические жирные кислоты фракций C_7 — C_9 и низкомолекулярные нафтеновые кислоты. По их мнению, эти вещества, являющиеся поверхностно-активными добавками, обладают смазывающей способностью и снижают силы трения между зернами формовочной смеси.

В. Ричардсом [98] описано применение смачивающих веществ в составе формовочных смесей и красок. Отмечается, что смачиватели позволяют повысить текучесть смесей или снизить в них содержание воды без потери текучести. Введение смачивателей в формовочные краски повышает их кроющую способность.

По данным А. И. Сапелкина, Л. П. Коваль и др. [А. С. 158664 (СССР)], применение в составе смесей разработанного ими связующего КО (кубовых остатков), содержащих синтетические жирные кислоты, значительно (на 30—40%) повышает текучесть формовочных смесей.

Изучение и дальнейшее развитие рассмотренных способов позволило нам разработать эффективный способ перевода обычных пластичных формовочных смесей в жидкое подвижное состояние за счет применения в составах смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ) с высокими пенообразующими свойствами и относительно небольшой, поддающейся регулированию устойчивостью пены. При этом жидкое состояние смеси достигается при низкой общей влажности (около 4,5—5,5%). Такая смесь имеет хорошую подвижность, достаточную для получения изделий свободной заливкой и характеризуются высокой газопроницаемостью.

Перевод смесей в жидкое состояние это лишь первая задача получения жидких самотвердеющих смесей.

Вторая, не менее важная задача состоит в разработке способов затвердевания, точнее самозатвердевания жидких смесей. Применение для этой цели известных газообразных отвердителей затруднено из-за низкой, практически нулевой газопроницаемости жидкой смеси сразу после приготовления, насыщенной замкнутыми пузырьками пены, а также вследствие трудоемкости обработки газообразными веществами больших объемов смеси при изготовлении крупных стержней и форм. Наиболее перспективными и технологичными следует считать смеси, способные самозатвердевать на воздухе в заданное время. В этом случае технология их применения может быть предельно простой.

ОСНОВНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ ЖСС И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Жидкое стекло, пожалуй, самое распространенное в литейном производстве неорганическое связующее. Водные растворы силиката натрия относительно легко вспениваются и смеси на жидком стекле с помощью пенообразователей без труда могут быть переведены в жидкое состояние.

В строительной практике самотвердеющие строительные растворы и бетоны специального назначения готовят на основе жидкого стекла и кремнефтористого натрия Na_2SiF_6 или нефелинового шлама, применяемых в качестве отвердителей. Нефелиновый шлам состоит в основном из двухкальциевого силиката $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ или C_2S . Двухкальциевый силикат присутствует в больших количествах также в феррохромовом шлаке — отходах ферросплавного производства. Пригодность использования феррохромового шлака для отверждения жидкостекольных формовочных смесей была показана в работах ЦНИИТмаша и Челябинского политехнического института. Тем самым представляется возможным решить вторую задачу, связанную с разработкой жидких самотвердеющих смесей, — их самозатвердевание на воздухе.

Таким образом, предложенный [6; А. с. 131046, 201597 (СССР), Патенты 1342529, 87456 (Франция), 1085651 (Англия), выданные на имя М. А. Лясса и П. А. Борсука] и рассматриваемый в настоящей работе принцип получения ЖСС основан на переводе смесей, в данном случае с жидкостекольным связующим, в подвижное состояние с помощью пенообразующих ПАВ, и последующем их самозатвердевании за счет использования двухкальциевого силиката или содержащих его материалов — феррохромового шлака, нефелинового шлама и др.

Типовой состав ЖСС на жидком стекле с феррохромовым шлаком (мас. ч.): 95—97 кварцевого песка, 3—5 феррохромового шлака, 6—7 жидкого стекла ($M = 2,6—2,8$; плотность $1,47—1,50 \text{ г/см}^3$), 1,5—2,0 воды, 0,1—0,15 пенообразователя ДС-РАС или 0,5 контакта Петрова с 0—0,15 мылонафта.

ЖСС характеризуются следующими основными свойствами: живучестью, оцениваемой чаще всего устойчивостью пены; продолжительностью твердения (до раскрытия стержневых ящиков); прочностью (обычно при сжатии), измеряемой через 1, 3 и 24 ч (или другие интервалы времени), и газопроницаемостью, определяемой через те же (или другие) промежутки времени.

Приведенный выше состав смеси имеет следующие свойства: живучесть (устойчивость пены) — 5—20 мин, продолжительность твердения 30—40 мин, прочность при сжатии через 1 ч составляет 2,5—5,5, через 24 ч — 8—13 кгс/см^2 , газопроницаемость через 1 ч равна 80—250, через 24 ч — 300—500.

Очевидно, что описанный выше принцип получения жидких самотвердеющих смесей имеет общий характер и может быть использован для разработки ЖСС на основе различных связующих материалов, способных отверждаться на воздухе тем или иным способом.

Для получения ЖСС в принципе пригодны основные разновидности известных и употребляемых в настоящее время органических и неорганических водорастворимых связующих.

Несмотря на то, что многие сильные пенообразователи способны придать смесям с разными связующими необходимую подвиж-

ность, лишь очень ограниченное число ПАВ, как будет показано ниже, может обеспечить смесям требуемый комплекс технологических свойств.

Наиболее сложной задачей является выбор реагентов-отвердителей и способов отверждения смесей на воздухе. Смесь не просто должна твердеть в заданное время, она должна иметь также определенную живучесть, благодаря которой со смесью можно осуществлять различные технологические операции, и достаточно высокую прочность. Часто эти условия и требования взаимно исключают друг друга. Тем не менее в большинстве случаев трудности, связанные с разработкой новых составов ЖСС, могут быть преодолены. Вопрос состоит лишь в том, насколько полученная смесь технологична, экономична и эффективна и, следовательно, пригодна для производства.

В подтверждение сказанного можно констатировать, что вскоре после разработки ЖСС на жидком стекле и двухкальциевом силикате и их производственного освоения многими институтами и предприятиями нашей страны, а также рядом зарубежных фирм была предложена большая гамма ЖСС на основе других связующих, в том числе несколько новых разновидностей смесей на жидком стекле.

В ЦНИИТмаше разработаны следующие составы ЖСС:

- 1) с жидким стеклом и двухкальциевым силикатом, с ускорителями и регуляторами твердения — гипсом, боратами, фосфорнокислыми солями;
- 2) с жидким стеклом и цементом, с жидким стеклом и кремнефтористоводородной кислотой;
- 3) с портландцементом, с ускорителями твердения — алюминием и карбонатом;
- 4) с фосфатным связующим — фосфорной кислотой, отверждаемой окалиной;
- 5) с лигносульфонатами сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ), твердеющими при взаимодействии с алюминатами натрия (алюминатный спек) и кальция (трехкальциевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$);
- 6) с мочевиноформальдегидной и мочевинофурановой смолами, отверждаемыми ортофосфорной кислотой или сульфокислотой (контакт Петрова).

ВПКТИстройдормаш (г. Киев) предложены ЖСС или ОЖСС (органические жидкие самотвердеющие смеси) на основе лигносульфонатов СДБ, твердеющих под воздействием соединений шестивалентного хрома.

Московский автодорожный институт (МАДИ) разработал ЖСС на глиноземистом цементе с ускорителями твердения — хлористыми солями — и несколько других вариантов жидких кристаллогидратных смесей.

ЖСС, разработанные ВНИИлитмашем, содержат цементный клинкер и ускоритель твердения — оксизан, а также лигносульфонаты СДБ.

Интенсивные поиски новых составов ЖСС ведутся зарубежными фирмами.

В Англии для самозатвердевания жидких смесей с жидким стеклом предложено использовать несколько сортов цемента — низкотемпературный портландцемент, сульфатостойкий цемент; при этом применяется жидкое стекло пониженного модуля.

Во Франции Техническим центром литейного производства рекламируется жидкая смесь с жидким стеклом (низкого модуля) и доменным шлаком.

В Италии Экспериментальный металлургический центр S.P.A. запатентовал жидкие смеси на основе глиноземистого цемента с ускорителем твердения хлористым литием и гипсом; в смесь может вводиться также фенольная или фенольно-резорциновая смола.

В Японии разработаны состав ЖСС на жидком стекле, отверждаемых ферросилицием, а также цементные смеси с различными сортами цемента и ускорителями твердения, в частности полифосфатами.

Краковским литейным институтом (ПНР) разработан так называемый Синфло-процесс, основанный на использовании ЖСС с фурановыми смолами, отверждаемыми ортофосфорной кислотой с низким общим содержанием жидкой фазы.

В Англии разработан аналогичный процесс — способ «Супин-фло». Смесь со смоляным связующим разжижается специальным катализатором — сульфокислотой.

Щецинским политехническим институтом (ПНР) предложены жидкие смеси на портландцементе с синтетическим активатором, содержащим натриевые соли.

Приведенный перечень ЖСС далеко не исчерпывает всех разработанных в нашей стране и за рубежом разновидностей ЖСС. Тем не менее он дает достаточно полное представление о многообразии предложенных смесей и трудности выбора какого-либо состава ЖСС для практического использования.

Нами предпринята попытка классифицировать известные составы ЖСС с целью их систематизации (табл. 1).

Из изложенного выше и представленной классификации следует, что практически любая жидкая самотвердеющая смесь содержит кроме наполнителя три основных компонента — связующее, отвердитель и пенообразующее поверхностно-активное вещество (ПАВ). Из связующих используются как органические, так и неорганические, преимущественно водорастворимые материалы. Это вовсе не означает, что водонерастворимые связующие для приготовления жидкой смеси не пригодны. Известны ПАВ, обладающие достаточно хорошей пенообразующей способностью в органических средах. Так, работами Е. Г. Дубяги показано, что в органических растворителях как ионогенные, так и неионогенные синтетические ПАВ мылообразного характера (алкилсульфонат, алкилбензолсульфонат и др.) позволяют получать пены,

Т а б л и ц а 1. Классификация жидких самотвердеющих смесей

| Связующие (водорастворимые) | | Отвердители | | | ГЛАВ | | Добавки | |
|-----------------------------|-------------------------|---|---|--------------------------------------|-------------------|----------------------|---|---|
| Природа связующего | Наименование связующего | Группа соединений | Примеры соединений | Характер твердения | Класс | Наименование | Регуляторы твердения | Прочие добавки |
| Неорганические | Жидкое стекло | Силикаты кальция | C_2S (феррохромовый шлак, нефелиновый шлак, доменный шлак, цементы) | Гидросиликатное | Анионоактивные | ДС-РАС, КП, мылонафт | Гипс, бораты, фосфорнокислые соли | Улучшающие выบัติваемость (органические и неорганические) |
| | | Силициды и кремнефтористые соединения | $FeSi$ H_2SiF_6 Na_2SiF_6 | Силликагелеобразование | То же | КП, ДС-РАС | — | |
| | | Фосфорные кислоты | Окислы металлов | Окислы железа, магния, железная руда | Кислотно-основное | » | Некаль, ДС-РАС | Лимоннокислый аммоний |
| | | Гидратационные вяжущие (портландцемент, глиноземистый цемент, гипс и др.) | | Гидратационное | » | ДС-РАС | Алюминат, карбонат, хлористые соли, мелясса, полифосфаты, оксизан | — |

| Связующие (водорастворимые) | | Отвердители | | | | ПАВ | | Добавки | |
|-----------------------------|---|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------|--------------|------------------------------------|--------------------------------|--|
| | | Группа соединений | Примеры соединений | Характер твердения | Класс | Наименование | Регуляторы твердения | Прочие добавки | |
| Природа связующего | Наименование связующего | Окислители | Соединения шестивалентного хрома | Окисление и комплексообразование | Анион-активные | ДС-РАС, КЧНР | Медный купорос, персульфат аммония | — | |
| | | Лигносульфонаты СДБ | Алюминат натрия и кальция | Алюмогелеобразование | То же | ДС-РАС | Цемент | | |
| Органические | Синтетические смолы (мочевинформальдегидные, фурановые) | Катализаторы | Фосфорные кислоты | Каталитическая полимеризация | » | ДС-РАС | — | Силаны для повышения прочности | |
| | | | Сульфокислоты | | | | | | |

аналогичные водным пенам в условиях предельно малого снижения поверхностного натяжения растворов (2—3 эрг/см²). Однако в данном случае для придания смеси необходимой подвижности потребуется повышенный расход жидкой составляющей, что может оказаться недостаточно экономичным по сравнению с обычной пластичной или сыпучей смесью на том же связующем.

Отвердители выбирают в зависимости от природы и физико-химических свойств связующего. Они могут представлять собой различные реагенты в жидком или порошкообразном виде — окислители, гелеобразователи, катализаторы и т. п.

Для перевода смесей в жидкое состояние применяют ПАВ преимущественно анионоактивного класса, обладающие повышенной пенообразующей способностью; некоторые представители ПАВ этого класса имеют умеренную, регулируемую устойчивость пены, что, как будет показано ниже, чрезвычайно важно для придания смесям требуемых технологических свойств. По зарубежным данным, для приготовления жидких цементных смесей можно применять также неионогенные и катионоактивные ПАВ.

Для некоторых смесей, например цементных, деление компонентов на связующее и отвердитель чисто условно, поскольку один и тот же материал, цемент, сочетает в себе свойства как связующего, так и отвердителя, однако проявляет он это свое действие лишь в присутствии третьего компонента — воды, выполняющей роль растворителя. Так как вода в том или ином количестве присутствует в каждом составе ЖСС, она в приведенной классификации не указана.

В некоторых разновидностях ЖСС отвердитель и пенообразователь представлены одним и тем же компонентом. Примером могут служить жидкие смоляные смеси, способные отверждаться сульфокислотами, являющимися одновременно и пенообразователями.

В смесях на основе лигносульфонатов СДБ сам связующий материал (лигносульфонат) в разбавленных растворах обладает умеренной пенообразующей способностью. Поэтому некоторые составы ЖСС с лигносульфонатным связующим могут переводиться в жидкое состояние без участия специальных пенообразователей. Для описанных случаев в классификации (табл. 1) против некоторых компонентов поставлены прочерки.

Помимо трех названных основных компонентов большинство ЖСС содержит различные добавки для регулирования и улучшения свойств смесей. Чаще всего назначение добавок сводится к регулированию живучести и скорости твердения. Номенклатура применяемых для этой цели добавок и механизм действия некоторых из них будут рассмотрены в последующих главах.

Под прочими добавками подразумеваются добавки, вводимые, например, в жидкостекольные ЖСС для улучшения выбиваемости (органические — смолы, графит, каменноугольная пыль, и т. д.; неорганические — соединения алюминия, кальция и т. п. мате-

риалы). Сюда же относятся добавки, повышающие пластичность, газопроницаемость, прочность смеси.

Нами не названы и не вошли в классификацию жидкие смеси, отверждаемые в нагр. ваемой оснастке, например, смеси с поливиниловым спиртом, позволяющие получать в горячих ящиках стержни различной сложности. Имеется опыт применения для этой цели и жидких жидкостекольных смесей. Стержневые ящики заполняют жидкой смесью под небольшим давлением, а формы получают в виде оболочек прессованием жидкой смеси в горячей оснастке. Дать в приведенной классификации какие-либо общие характеристики технологических свойств смесей, например продолжительности твердения, прочности, — затруднительно. Из-за разнородности составов, даже в пределах одной и той же группы отвердителей, диапазон изменения свойств смесей очень широк. Можно отметить лишь качественную характеристику выбиваемости смесей для каждого связующего в отдельности. Все смеси с жидким стеклом имеют затрудненную выбиваемость; смеси с гидратационными вяжущими, типа цемента, характеризуются средней трудоемкостью выбивки; смеси с фосфатным связующим выбиваются легко; выбиваемость смесей с лигносульфонатами СДБ аналогична выбиваемости фосфатных смесей. Жидкие смеси с синтетическими смолами выбиваются очень легко.

Как уже отмечалось, предложено много составов ЖСС. Однако часть из них пока что так и не вышла из рамок лабораторных разработок; некоторые смеси имеют ограниченную область применения. Из всех известных составов ЖСС наибольшее распространение на заводах СССР и за рубежом получили смеси с жидким стеклом и двухкальциевым силикатом в виде феррохромового шлака, реже — нефелинового шлама. С применением этих смесей в настоящее время изготавливается не менее 90% литья от общего выпуска отливок по ЖСС.

Значительное число заводов применяют ЖСС на основе СДБ и соединений шестивалентного хрома. Одновременно наблюдается тенденция использования этих вариантов смесей не только в жидком, но и в пластичном или сыпучем виде. По отмеченным соображениям в нашей работе основное внимание уделено рассмотрению жидких жидкостекольных смесей. Наряду с ними, для выявления общих закономерностей получения ЖСС, рассматриваются также жидкие смеси на основе других связующих материалов.

Жидкие самотвердеющие смеси отличаются от обычных смесей рядом специфических особенностей, вызвавших необходимость разработки и применения дополнительных к общепринятым методам испытаний свойств исходных компонентов и самих смесей.

Свойства ЖСС и их стабильность в значительной мере определяются свойствами и качеством исходных материалов, применяющихся для приготовления смесей — песка, связующего, отвердителя, пенообразователя.

На текучесть смесей часто существенное влияние оказывает сам наполнитель, особенно регенерат. В зависимости от вида и природы наполнителя расход жидкой композиции или воды для перевода смеси в подвижное состояние бывает разным. Причиной этого может быть не только изменение гранулометрического строения и удельной поверхности наполнителя, но и степень смачиваемости жидкой фазой его зерен, состоянием их поверхности и др. Суммарное влияние всех перечисленных факторов можно учесть, определяя водопоглощающую способность наполнителя.

Свойства порошкообразных отвердителей, в том числе и цементных вяжущих, можно характеризовать их активностью, которая зависит от величины удельной поверхности материала, продолжительности хранения, степени гидратации. Свойства пенообразователей зависят от их пенообразующей способности и устойчивости пены.

Из исходных материалов необходимо периодически подвергать контролю песок, отвердитель и пенообразователь. При этом следует определять: водопоглощающую способность наполнителя; активность отвердителя; удельную поверхность порошкообразных отвердителей; пенообразующую способность и устойчивость пены ПАВ.

Испытания жидких смесей обычно сводятся к определению текучести (подвижности), газопроницаемости, прочностных характеристик.

При изучении кинетики твердения и прочности жидких и нежидких самотвердеющих смесей удобно пользоваться методом определения пластической прочности с помощью пластометра,

который позволяет на одном и том же образце осуществлять многократные замеры прочности.

До последнего времени при определении свойств жидких смесей и входящих в их состав компонентов исследователи часто пользовались различными методами, что не давало возможности объективно оценить и сравнить между собой свойства не только разных по составам, но даже одних и тех же рецептур смесей. В связи с этим методы испытаний были нормализованы и регламентированы отраслевым стандартом, а часть методов вошла во Временные международные нормалы на методы испытаний ЖСС [17]. Нами рассматриваются, главным образом, методы испытаний, включенные в отраслевой стандарт и международные нормалы.

1. ИСПЫТАНИЕ СВОЙСТВ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ

Определение водопоглощающей способности наполнителя

Водопоглощающая способность наполнителей определяется методом фильтрации воды через слой испытуемого материала под вакуумом. За характеристику водопоглощающей способности принимают влажность наполнителя (%) после окончания процесса фильтрации. Схема прибора показана на рис. 1. Прибор состоит из воронки 1 с пористой стеклянной перегородкой с размером пор 15—40 мкм. Воронка через резиновую трубку 2 плотно соединена с колбой 3. Прибор снабжен вакуумметром 4 и вакуумным насосом 5, создающим постоянное разрежение (≈ 400 мм рт. ст.). Промежуточная колба 6 служит для предотвращения выброса воды в систему.

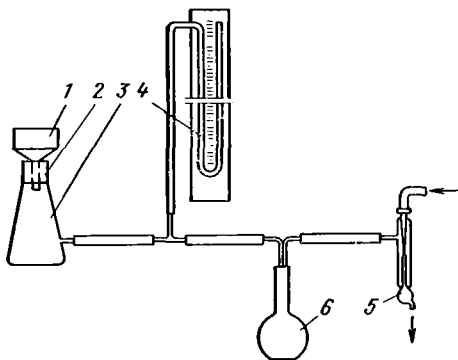


Рис. 1. Схема прибора для определения водопоглощающей способности

Испытание проводят следующим образом. Наполнитель перед испытанием высушивают при температуре 105—110° С до постоянной массы. Затем его засыпают в воронку слоем толщиной 20—25 мм. Воронку заполняют водой, после чего включают вакуумный насос; создается необходимая степень разрежения. Под воздействием возникающего в колбе вакуума происходит фильтрация воды через слой испытуемого наполнителя. После окончания фильтрации определяют влажность материала высушиванием его

до постоянной массы. Водопоглощающая способность (%) некоторых формовочных материалов, по данным работы [37], следующая:

| | |
|---------------------------------------|-------|
| Кварцевый песок К020 (Люберецкий) | 1,70 |
| Отработанная ЖСС | 4,30 |
| Феррохромовый шлак | 16,92 |
| Маршаллит | 17,05 |
| Огнеупорная глина | 19,72 |
| Кварцевый песок К020 + 20% маршаллита | 4,64 |
| Аморфный графит | 3,15 |

Определение удельной поверхности порошкообразных отвердителей

Удельную поверхность порошкообразных отвердителей или связующих, например феррохромового шлака, нефелинового шлама, цемента и др., рекомендуется определять с помощью прибора ПСХ-2, принцип работы которого основан на использовании фильтрации воздуха через слой испытуемого материала. Удельная поверхность связана со средним размером частиц порошкообразного материала следующим соотношением:

$$D' = \frac{60\,000}{S_{уд}\rho},$$

где D' — средний размер частиц, мкм; $S_{уд}$ — удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$; ρ — плотность, $\text{г}/\text{см}^3$.

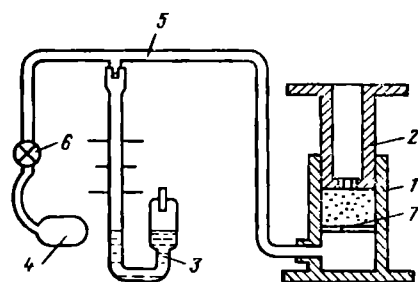


Рис. 2. Схема прибора для определения удельной поверхности порошкообразных материалов

Прибор (рис. 2) состоит из кюветы 1, пунжера 2, в нижней части которого просверлены отверстия для прохождения воздуха, манометра 3, соединительной трубки 5 с краном 6 и резиновой груши 4. Кювета перегороджена по высоте диском 7 с отверстиями, на который засыпается испытуемый порошкообразный материал. Часть камеры, ограниченная диском и дном кюветы, присоединяется к жидкостному манометру.

Навеска сухого, подвергающегося испытанию материала засыпается в кювету и уплотняется пунжером. С помощью нониуса на планке пунжера и шкалы на внешней поверхности кюветы измеряется высота слоя материала. Затем под слоем материала резиновой грушей создается разрежение, величина которого должна быть достаточна, чтобы жидкость в манометре поднялась до верхнего уровня. После закрытия крана по секундомеру

измеряется время T (в секундах) прохождения мениска жидкости в манометре между двумя рисками. Удельную поверхность ($\text{см}^2/\text{ч}$) рассчитывают по формуле

$$S_{\text{уд}} = K' \frac{M' \sqrt{T}}{P'},$$

где K' — постоянная прибора (указана в паспорте прибора); M' — коэффициент, зависящий от высоты слоя материала и температуры воздуха; находится по таблице, приведенной в инструкции по эксплуатации прибора в зависимости от высоты слоя и температуры воздуха; P' — масса навески, г.

Определение активности отвердителя.

Активность порошкообразных материалов рекомендуется измерять прибором Вика. Прибор представляет собой металлический стержень, перемещающийся в вертикальном направлении, с иглой диаметром 1,1 мм, закрепленной в нижнем конце стержня. Прибор

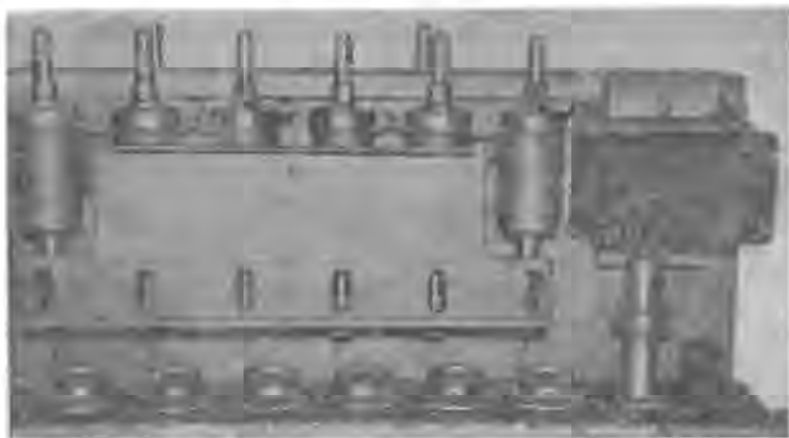


Рис. 3. Установка АПС-6 для изучения кинетики твердения композиций связующее — отвердитель

снабжен кольцом, заполняемым испытуемой композицией. Можно пользоваться также установкой АПС-6, представляющей собой блок из шести приборов типа иглы Вика, работающих по автоматическому режиму (рис. 3).

При проведении испытаний готовят композицию отвердитель — связующее, взятых в соотношении, близком к тому, в котором они находятся в составе смеси. Для композиции феррохромовый шлак (или нефелиновый шлак) — жидкое стекло это соотношение принято 1 : 1 (по массе). Приготовленную путем тщательного пере-

мешивания композицию помещают в кольцо прибора и определяют время ее затвердевания. Для этого с интервалом в 3—5 мин в композицию погружают иглу. За конец затвердевания принимают время, когда игла будет погружаться в затвердевающую композицию на глубину 1—2 мм.

Феррохромовый шлак или нефелиновый шлак характеризуется повышенной активностью, если продолжительность затвердевания композиции не более 30 мин. Если продолжительность твердения больше 30 мин и меньше 80 мин отвердители имеют среднюю активность. Если же твердение превышает 80 мин, отвердители имеют пониженную активность и применять их для приготовления самотвердеющих смесей не рекомендуется. В отдельных случаях можно допустить корректировку состава смеси в сторону увеличения содержания малоактивного отвердителя до 6—7%.

Определение пенообразующей способности и устойчивости пены в растворах ПАВ

Пенообразующую способность и устойчивость пены в растворах ПАВ определяют на микроизмельчителе — приборе, выпускаемом Одесским экспериментальным заводом медицинских изделий (рис. 4). Он состоит из привода 1,

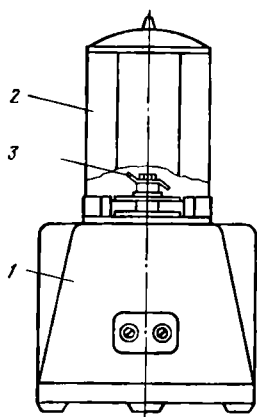


Рис. 4. Прибор для определения пенообразующих свойств ПАВ

мерного стакана 2 и пропеллерной мешалки 3, имеющей две частоты вращения — 4000 и 8000 об/мин. В мерный стакан заливают 100 см³ раствора ПАВ требуемой концентрации, чаще всего пользуются 5%-ной концентрацией ПАВ. Пена взбивается пропеллерной мешалкой в течение 30 с при частоте вращения пропеллера 4000 об/мин. Замеряют объем пены сразу после взбивания и после 30-минутной выдержки. Отношение первоначального объема пены V_0 к объему исходного раствора V характеризует пенообразующую способность ПАВ, а отношение объема пены после 30-минутной выдержки V_{30} к первоначальному объему V_0 характеризует устойчивость пены.

В тех случаях, когда пенообразователи дают малоустойчивую пену, существующую менее 30 мин, устойчивость пены можно характеризовать временем ее полного разрушения. Для измерения объема пены на поверхность стакана наносят шкалу, отградуированную в см³. Пенообразующая способность и устойчивость пены можно испытывать как в водных растворах ПАВ, так и в растворах связующих материалов.

На пенообразующие свойства ПАВ сильное влияние оказывают их растворимость в связующем, величина рН среды и ее вяз-

кость. Поэтому испытания ПАВ следует проводить в растворах тех связующих, с которыми их предполагается применять. Так как вязкость водорастворимых связующих обычно выше, чем вязкость чистой воды, пенообразующая способность ПАВ в растворах связующих значительно ниже. В связи с этим для повышения чувствительности метода плотность растворов связующих при испытаниях ПАВ должна быть близкой к нижнему пределу плотности жидкой композиции, применяемой в составе смесей. При испытаниях ПАВ в растворах связующих можно рекомендовать следующие плотности растворов: для жидкого стекла — $1,30 \text{ г/см}^3$, для сульфитно-дрожжевой бражки и водорастворимых синтетических смол — $1,16 \text{ г/см}^3$. Требуемые значения пенообразующей способности и устойчивости пены ПАВ при испытаниях в растворах связующих приводятся в гл. 3.

2. ИСПЫТАНИЕ СВОЙСТВ ЖСС

Приготовление

Для приготовления жидких смесей в лабораторных условиях применяют лопастные смесители периодического действия с горизонтальным расположением смесительного вала, снабженного двумя винтообразными лопастями. Частота вращения вала смесителя 75 об/мин. Изменение числа оборотов смесителя и соответственно интенсивности перемешивания оказывает существенное влияние на текучесть смеси и другие ее характеристики и не дает возможности сравнивать между собой свойства смесей даже одной и той же рецептуры. В данном случае речь идет о сравнительных оценках свойств смесей и не исключается применение смесителей с изменяющимся числом оборотов и интенсивностью перемешивания.

Лабораторные смесители обычно предназначены для приготовления смеси массой до 10—15 кг и не менее 3—5 кг. Продолжительность перемешивания сухих компонентов 1,5—2 мин. После ввода жидкой композиции продолжают перемешивание смеси в течение 3 мин. Этот режим перемешивания относится к жидким смесям на основе жидкого стекла и двухкальциевого силиката. Режим перемешивания и порядок ввода компонентов могут изменяться в зависимости от типаготавливаемой смеси. Конструктивные параметры лабораторных смесителей для приготовления жидких смесей приведены в соответствующих инструктивных материалах.

Определение текучести (подвижности)

Текучесть смесей рекомендуется оценивать величиной предельного напряжения сдвига, которая определяется с помощью специального ножа, погружаемого в смесь под действием собствен-

ного веса. Предельное напряжение сдвига θ (дин/см²) рассчитывают по формуле

$$\theta = \frac{P' \cdot 980}{2bl},$$

где P' — масса ножа с подвижными элементами, г; b — ширина ножа, см; l — глубина погружения ножа, см.

Прибор (рис. 5) состоит из кронштейна 1, стакана 2 для испытуемой смеси, ножа 3 со штоком и измерительной шкалы 4. Основные данные прибора: масса ножа с подвижными элементами 75—

95 г; длина ножа 215—230 мм; толщина ножа 0,8—1,0 мм; максимальный рабочий ход ножа 200 мм.

Для проведения испытаний стакан 2 заполняют жидкой смесью, излишек смеси счищают. Нож со штоком поднимается вверх, нижний его конец приводится в соприкосновение с поверхностью смеси в стакане. Затем нож освобождается, погружаясь в смесь под собственным весом. После остановки ножа по шкале замеряют глубину погружения и определяют θ . На измерительную шкалу прибора могут быть нанесены значения предельного напряжения сдвига в дин/см².

Для ЖСС на жидком стекле с феррохромовым шлаком ориентировочно можно считать, что хорошая текучесть смеси — при $\theta = 1350—1750$ дин/см², отличная — при $\theta < 1350$ дин/см², посредственная — при $\theta > 1750$ дин/см².

Текучесть или подвижность ЖСС можно определять также по диаметру «расплыва» определенного объема смеси. В частности, для этого может быть рекомендован метод «расплыва» конуса, применяемый в строительной промышленности для определения подвижности бетона. Размеры конуса: верхний внутренний диаметр 100 мм; нижний внутренний диаметр 200 мм; высота 300 мм.

Рис. 5. Общий вид прибора для определения предельного напряжения сдвига θ

Внутренний объем конуса, заполняемый смесью, 5,5 дм³. Для определения текучести в конус, установленный на гладкую ровную поверхность, заливается жидкая смесь; излишек смеси счищается; затем конус быстро поднимается вверх и замеряется диаметр расплывшейся смеси. Смеси с хорошей текучестью имеют диаметр «расплыва» конуса 380—400 мм.

Неудобство этого метода в том, что для определения текучести необходимо сравнительно много смеси, из-за чего им можно пользоваться лишь в производственных условиях. Поэтому наряду с описанным методом для определения текучести часто пользуются цилиндрическими гильзами различных размеров небольшого объема. Оценка текучести с помощью гильз имеет один существенный недостаток — низкую чувствительность из-за малого объема испытуемой смеси. Временными международными нормами на методы испытаний жидких смесей для определения текучести, наряду с измерением предельного напряжения сдвига, рекомендуется также метод «распыла» смеси, залитой в цилиндрическую гильзу диаметром 100 мм и высотой 150 мм.

Изготовление образцов

Для испытаний ЖСС на прочность при сжатии и газопроницаемость изготавливают стандартные цилиндрические образцы диаметром 50 мм и высотой 50 мм. Изготовление образцов произво-

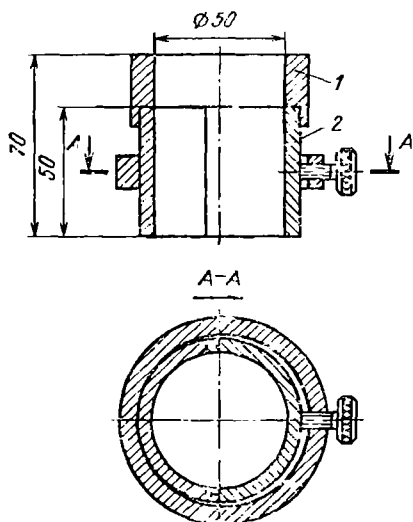


Рис. 6. Разъемная гильза для изготовления образцов

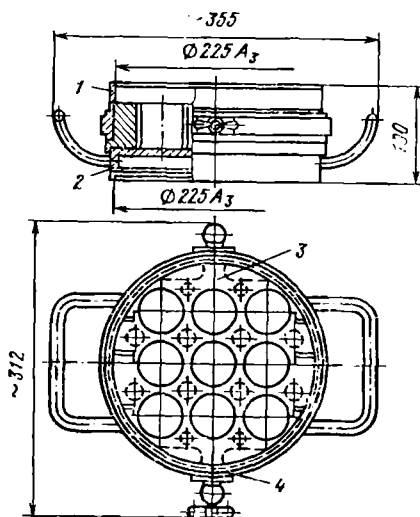


Рис. 7. Блок для изготовления образцов

дится в многогнездных разъемных блоках или в отдельных разъемных гильзах, которые могут устанавливаться в металлические или деревянные рамки. Общий вид разъемных гильз и блоков и их основные размеры приведены в нормальных и отраслевом стандарте на методы испытаний. Образцы изготавливают под нагрузкой при давлении 65 гс/см^2 , которое имитирует давление столба жидкой смеси высотой примерно 500 мм. Нагружение образцов в блоках

может осуществляться с помощью специального пресса¹ или обычного груза.

Разъемная гильза (рис. 6) состоит из двух частей — собственно гильзы 2 и кольцевой надставки 1 высотой 20 мм для заполнения избытком смеси и создания на нее давления. Блок для одновременного изготовления девяти образцов показан на рис. 7. Он состоит из кольца 1, основания 2, самой формы 3 и зажимного кольца 4. Форма может быть изготовлена из стали, алюминия или пластмассы. Если гильзы для изготовления образцов устанавливают в рамку, то высота ее также должна быть на 20—30 мм больше высоты образцов для создания на смесь необходимого давления. После заполнения смесью рамку накрывают плитой, размеры которой на 5—6 мм меньше внутренних размеров рамки. На плиту для подгрузки образцов устанавливают груз необходимых размеров. Смесь выдерживают под нагрузкой в течение 10—15 мин.

Определение прочности и газопроницаемости

При оценке прочностных свойств ЖСС чаще всего ограничиваются определением прочности при сжатии стандартных образцов, изготовленных описанным выше способом. Испытание образцов производят через определенные интервалы времени после приготовления смеси — через 1, 2, 4 и 24 ч, или через 1, 3 и 24 ч, или 1, 4 и 24 ч. Наряду с прочностью при сжатии можно определять также прочность при растяжении, изгибе, срезе. В этом случае для изготовления образцов следует применять соответствующую оснастку с соблюдением оговоренных ранее условий нагружения.

Применяющиеся в настоящее время методы определения газопроницаемости ЖСС различаются между собой, главным образом, способом изготовления контрольных образцов — в разъемных или неразъемных гильзах, с подгрузкой смеси или без него. Естественно, что результаты измерений при этом могут быть различны. В отраслевых нормативах на методы испытаний ЖСС предусмотрено два способа определения газопроницаемости смесей.

1. Определение газопроницаемости на стандартных образцах. Газопроницаемость измеряют на стандартных образцах диаметром 50 и высотой 50 мм, изготовленных в разъемных гильзах или многоместных блоках с подгрузкой. Для определения газопроницаемости испытуемый образец помещают в специальную зажимную гильзу, внутри которой находится цилиндрическая резиновая диафрагма, располагающаяся вокруг образца с небольшим зазором. В камере гильзы с помощью сжатого воздуха или жидкости создается давление, плотно прижимающее диафрагму к поверхности цилиндрического образца. Гильзу устанавливают на стандартный прибор для определения газопроницаемости. Замеры производят через те же интервалы времени, что и при определении прочности.

¹ Конструкция пресса, так же как и других приборов и приспособлений для испытания ЖСС, разработана в ЦНИИТмаш.

Конструкция зажимной гильзы, в которой давление на диафрагму создается жидкой средой при перемещении поршня, приведена в отраслевом стандарте. Зажимные гильзы с пневматическим прижимом диафрагмы входят в комплект приборов для испытания формовочных смесей.

Определение газопроницаемости на стандартных образцах, выдерживаемых на воздухе, дает завышенные показатели вследствие обсыхания образца на воздухе и повышенной скорости восстановления газопроницаемости в периферийном слое смеси со стороны цилиндрической поверхности. Влияние этого фактора можно устранить при хранении образцов в эксикаторе. Однако более достоверные данные о газопроницаемости реальных стержней и форм из ЖСС можно получить, измеряя газопроницаемость смеси в неразъемных гильзах.

2. Определение газопроницаемости смеси в неразъемных гильзах. Для изготовления образцов применяют приспособление, схема которого показана на рис. 8. Гильзу 5 устанавливают на подставку 6. В полость гильзы заливают испытуемую смесь. Давление на смесь передается грузом 1 через поршень 2. После затвердевания смеси груз с поршнем и кольцом-надставкой 3 снимают, излишек смеси счищают. Гильзу с образцом 4 снимают с подставки и устанавливают на стандартный прибор для измерения газопроницаемости.

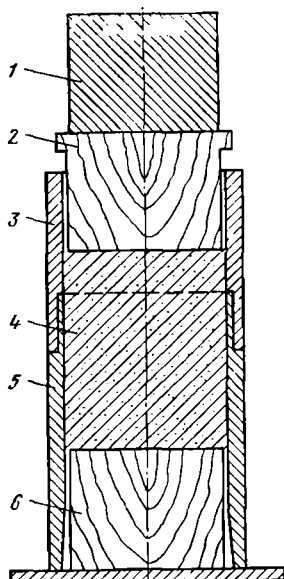


Рис. 8. Схема приспособления для изготовления образцов при измерении газопроницаемости

Определение пластической прочности

При изучении прочностных свойств дисперсных систем, склонных к пластической деформации, часто применяют метод погружения в смесь конуса, с помощью которого определяют предельное напряжение сдвига при малых скоростях деформации, характеризующего пластическую прочность смеси. Для этой цели пользуются коническим пластометром — прибором, позволяющим измерить пластическую прочность смеси P_m (гс/см² или кгс/см²). Схема прибора показана на рис. 9.

Прибор состоит из основания 1, стойки 2 с рычагом 3, к концу которого подвешен стакан 4. На рычаге закреплен конус 5. Гильза 6 с испытуемой смесью установлена на подставку 7. Нагружение конуса осуществляется за счет поступления воды из сосуда 8 в стакан 4. Глубина погружения конуса измеряется с помощью индикатора 9.

Пластическую прочность вычисляют по максимальному погружению в смесь конуса h_m , вызываемому дашной нагрузкой G , или по погружению на постоянную глубину того же конуса под действием меняющейся нагрузки. Предполагается, что при погружении конуса происходит течение слоя смеси вдоль боковой поверхности конуса. Это условие соблюдается в достаточно пластичных системах, к которым относятся и жидкие самотвердеющие смеси. Расчет P_m (гс/см²) ведут по следующей формуле:

$$P_m = K_\alpha \frac{G}{h_m^2},$$

где K_α — константа конуса, зависящая только от угла α при его вершине; G — усилие, действующее на конус, гс; h_m — глубина погружения конуса, см.

В смесях с прочной и хрупкой структурой течение невозможно и при погружении конуса происходит деформация смятия. Для таких смесей методом погружения конуса определяют предельное давление P , которое рассчитывают по той же формуле, но численное значение константы конуса K'_α будет другим.

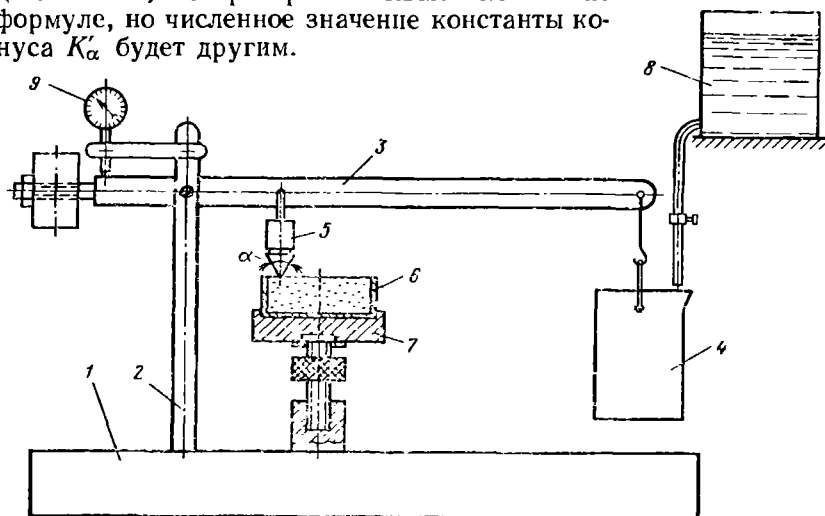


Рис. 9. Схема пластометра

Значения констант конуса K_α и K'_α в зависимости от угла раскрытия конуса α (по данным П. А. Ребиндера и Б. Я. Ямпольского) следующие:

| | | | | | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| α° | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 |
| K_α | 1,109 | 0,658 | 0,413 | 0,159 | 0,0459 |
| K'_α | 4,436 | 1,856 | 0,956 | 0,318 | 0,1074 |

По принятой методике определяют массу воды (поступившей в стакан 4), необходимой для погружения конуса в смесь на глубину 0,5 см. Для этого случая пластическую прочность рассчитывают по формуле $P_m = K_\alpha \frac{G}{0,5^2}$.

1. СВОЙСТВА ПАВ

Основы современного учения о поверхностно-активных веществах (ПАВ) были заложены в работах Л. Гурвича и И. Лангмюра. В дальнейшем развитии этой области науки большую роль сыграли работы советских ученых: П. А. Ребиндера, А. Б. Таубмана, А. Н. Фрумкина, Б. В. Дерягина, а также зарубежных исследователей — Гаркинса, Гарди, Адама и др.

По сложившимся представлениям свойства ПАВ и прежде всего их поверхностная активность определяются особенностями молекулярного строения вещества. Для всех ПАВ типичной является резко выраженная асимметричность молекулярной структуры. Молекула их состоит из двух значительно отличающихся по свойствам частей: полярной гидрофильной группы с большим молекулярным средством к воде — на одном конце молекулы и длинной неполярной углеводородной группы — на другом. Для проявления наиболее характерных свойств ПАВ важное значение имеет баланс гидрофильных и гидрофобных свойств отдельных частей молекулы. Так, чем более выражена полярность полярной группы, тем длиннее должна быть углеводородная цепь, необходимая для сохранения этого баланса. Полярные группы молекул ПАВ чаще всего бывают представлены в виде $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_2\text{OH}$, SO_3Na , $-\text{O}-\text{SO}_2\text{OH}$ и др. Такая особенность строения молекул ПАВ определяет их способность самопроизвольно адсорбироваться из растворов на различных поверхностях раздела жидких и твердых фаз. Адсорбция ПАВ на границе раздела жидкость—газ приводит к снижению поверхностного натяжения растворов и проявлению ими других характерных свойств, таких, как пенообразование.

На рис. 10 схематично показаны: строение дифильной молекулы ПАВ (а), их ориентация на поверхности воды (б) и процесс образования пены (в).

Благодаря своим специфическим особенностям ПАВ нашли применение в различных отраслях промышленности, а их ассортимент быстро увеличивается. В связи с этим возникла настоятельная необходимость в их научно-обоснованной классификации. В настоящее время известно несколько различных схем классификации ПАВ.

Наибольшее распространение получила классификация, основанная на особенности ПАВ диссоциировать в растворах, а также на том, какой из образовавшихся при диссоциации ионов обладает поверхностной активностью [81]. В соответствии с этой классификацией все ПАВ делятся на ионогенные и неионогенные. Первые диссоциируют в растворах на ионы, вторые — нет. В свою очередь, ионогенные ПАВ подразделяются на анионноактивные и катионноактивные. Молекулы анионноактивных веществ в воде частично диссоциируют на поверхностно-активный анион (отрицательно заряженный ион), представляющий собой более или менее длинную углеводородную цепь, и поверхностно-неактивный металлический катион. Поверхностная активность растворов катионноактивных веществ обусловлена образовавшимися положительно заряженными ионами (катионами). Отрицательно заряженные ионы (анионы) поверхностно неактивны. Неионогенные вещества в водном растворе не образуют ионов.

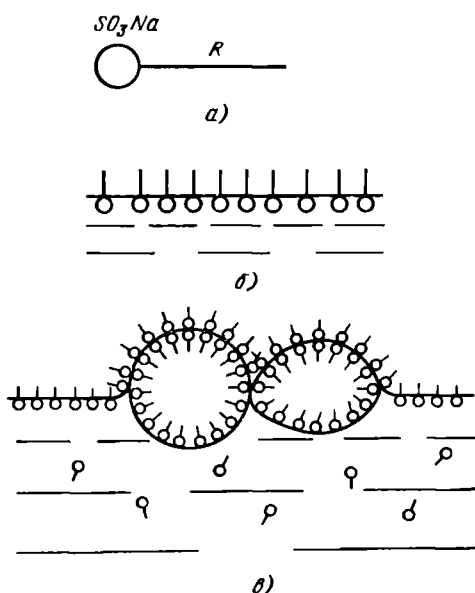


Рис. 10. Схема строения дифильной молекулы ПАВ (а), ориентации молекул ПАВ на поверхности воды (б) и образования пены (в)

В зависимости от молекулярного строения ПАВ внутри каждого класса подразделяют на несколько групп. Так, наиболее многочисленный класс анионноактивных ПАВ включает в себя следующие основные группы: мыла карбоновых кислот, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты.

П. А. Ребиндером [55] предложена схема классификации ПАВ, основанная на механизме их действия. В соответствии с этой классификацией все ПАВ делятся на четыре группы.

двух несмешивающихся жидкостей или на твердых поверхностях раздела, но не образующие структур ни в объеме раствора, ни на его поверхности. В третью группу входят ПАВ, образующие гелеобразную структуру как в адсорбционном слое, так и в растворе. И, наконец, четвертую группу поверхностно-активных веществ образуют моющие средства.

Следует назвать также коллоидно-химическую классификацию ПАВ, предложенную П. А. Демченко [23]. В соответствии с этой классификацией все поверхностно-активные вещества по значениям критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и солибилизирующей способности делятся на три группы.

К первой группе относятся ПАВ и смеси их гомологов, не образующие коллоидных растворов, и ПАВ, образующие мицеллярные структуры только при сравнительно высоких концентрациях — выше 7—10 г/л; ко второй — ПАВ и смеси их гомологов, образующие коллоидные растворы и имеющие ККМ от 0,2 до 7—10 г/л. В третью группу входят ПАВ и смеси их гомологов, плохо растворимые в воде, со значением ККМ ниже 0,1—0,2 г/л. Преимуществом этой классификации ПАВ является прежде всего то, что по значениям ККМ можно охарактеризовать степень их коллоидности и ряд важных практических свойств. В дальнейшем мы будем пользоваться в основном первой классификацией как наиболее распространенной.

Образование пены связано с понижением поверхностного натяжения раствора в результате адсорбции ПАВ. Однако низкое поверхностное натяжение является важным, но недостаточным условием для образования в системе пены. Существует также ряд других факторов — строение молекул ПАВ, вязкость адсорбционных слоев и др., — оказывающих влияние на этот процесс.

Относительно зависимости между пенообразующей способностью и поверхностным натяжением имеются различные точки зрения. Так, Оствальд и Штейнер считают, что не существует определенной зависимости между этими параметрами. П. А. Ребиндер, изучая пенообразующую способность и поверхностное натяжение для различных индивидуальных технических мыл, показал, что по способности понижать поверхностное натяжение на границе вода—воздух и по своей пенообразующей способности они располагаются примерно в одном ряду. Пенообразование тем легче и пена тем устойчивее, чем больше понижено поверхностное натяжение и чем прочнее адсорбционный слой раствора ПАВ.

По мнению П. А. Ребиндера, пенообразующая способность ПАВ обусловлена двумя факторами: 1) поверхностной активностью, т. е. способностью пенообразователя, понижая поверхностное натяжение воды, концентрироваться в поверхностном слое раствора; 2) значительной механической прочностью и вязкостью адсорбционного слоя.

Ссылаясь на работы Бэрча и других исследователей, он указывает, что пенообразующая способность растет параллельно с ро-

стом поверхностной активности пенообразователя. Эта закономерность хорошо соблюдается в случае ПАВ с одинаковой прочностью пленок. Если же прочность пленок резко различна, ее различия «маскируют» роль поверхностной активности. Пенообразующая способность ПАВ зависит также от их химического строения.

При исследовании различных групп анионноактивных веществ М. В. Казаковым установлена взаимосвязь поверхностного натяжения раствора с кратностью пены. Наилучшей пенообразующей способностью обладают растворы ПАВ в таких концентрациях, при которых поверхностное натяжение не превышает 30—32 дин/см.

В работах [81, 82] отмечается, что из трех классов ПАВ наибольшей пенообразующей способностью обладают анионноактивные вещества, в частности, такие, как алкиларилсульфонаты, алкилсульфаты, мыла нафтеновых кислот, синтетические жирные кислоты с числом атомов углерода в молекуле от 5 до 10. Катионноактивные вещества являются очень плохими пенообразователями. Неионогенные ПАВ занимают промежуточное положение.

Пенообразующая способность изменяется с концентрацией ПАВ. Как показано в работе [41], она возрастает с повышением концентрации до определенного предела, после которого объем пены не изменяется.

На объем и стабильность пены оказывает влияние рН раствора [81]; максимальная устойчивость обнаруживается при некоторых оптимальных значениях рН, которые зависят от длины цепи молекул мыла.

Примеси или специальные добавки к ПАВ могут оказывать сильное влияние на их пенообразующие свойства. Имеются данные [82] об отрицательном влиянии на эти свойства неомыляемых примесей, в частности минеральных масел.

Достаточно сложными, особенно в теоретическом аспекте, являются вопросы, относящиеся к устойчивости пен.

Бэрч, изучая зависимость устойчивости пены от концентрации ПАВ, показал, что эта устойчивость обладает четко выраженным максимумом, лежащим в области малых концентраций. Экспериментальные данные Бэрча и других исследователей свидетельствуют о том, что максимальная устойчивость пен будет тем выше, чем ниже величина поверхностного натяжения при максимальной устойчивости.

П. А. Ребиндер [57] отмечает, что характер зависимости устойчивости пены от концентрации определяется свойствами ПАВ, и в частности их растворимостью. Исходя из этого, он делит пенообразователи на следующие две группы:

1) слабые пенообразователи, молекулярно-дисперсные в водном растворе, которые дают малоустойчивую пену. Для них характерен ярко выраженный максимум устойчивости пены в зависимости от концентрации пенообразователя. К слабым пенообразователям относятся низкомолекулярные ПАВ, такие, как

жирные кислоты и спирты. Они дают пены с продолжительностью жизни не более минуты;

2) сильные пенообразователи, полуколлоидные в водных растворах, которые образуют в адсорбционных слоях высоковязкие и прочные пространственные структуры, в сильной степени замедляющие разрушение пленок пены. Для таких ПАВ наблюдается непрерывное возрастание устойчивости пены с увеличением концентрации. Высокомолекулярные ПАВ дают пены, сохраняющиеся в течение сотен и даже тысяч секунд. Особое место занимают мыла, образующие пены исключительно высокой устойчивости [83].

К промежуточной категории пенообразователей относятся вещества, обладающие промежуточными свойствами. Изотермы устойчивости для этих веществ имеют слабо выраженный максимум с изменением концентрации. Изменение устойчивости пены в зависимости от концентрации ПАВ в водных растворах для описанных групп пенообразователей показано на рис. 11.

В настоящее время к числу мыл или мылообразных веществ принято относить любые ПАВ с достаточно длинной углеводородной цепью и достаточно гидрофильной полярной группой. Такие вещества в определенных условиях образуют мицеллярные структуры как в объеме раствора, так и в адсорбционных слоях.

Длина цепи углеводородного радикала ПАВ влияет как на пенообразующую способность, так и на устойчивость пены [16, 41, 75]. С увеличением длины углеводородной цепи поверхностная активность достигает вначале оптимального значения, затем уменьшается. Пенообразующая способность также возрастает до оптимума, после чего начинает снижаться. Для большинства ПАВ чем длиннее углеводородная цепь, тем выше устойчивость пены. Для ряда веществ с увеличением длины углеводородной цепи устойчивость пены сначала возрастает, затем начинает снижаться. Максимальная устойчивость пены свойственна мылам со средней длиной углеводородного радикала. Снижение пенообразующей способности и устойчивости пены по мере увеличения длины цепи ПАВ объясняется уменьшением их растворимости.

Основным стабилизирующим фактором, обеспечивающим высокую устойчивость пены, по мнению П. А. Ребиндера, являются оптимальные структурно-механические свойства поверхностных слоев. А. А. Трапезников связывает устойчивость пены со степенью гидратации полярных групп молекул, образующих адсорбционный слой. Максимум гидратации дает максимум устойчивости.

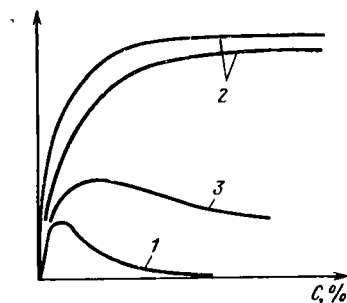


Рис. 11. Зависимость элементарной устойчивости пены (время жизни пузырька) от концентрации ПАВ:

1 — молекулярно-дисперсных; 2 — полуколлоидных; 3 — промежуточных

Максимальная гидратация полярных групп происходит при неполной ориентации молекул, когда они наклонены под некоторым углом к поверхности раствора.

На устойчивость пены можно воздействовать с помощью пеногасителей и стабилизаторов пены [55]. Действие таких веществ основано на их более высокой, по сравнению с основным пенообразователем, поверхностной активности, вследствие чего они вытесняют его из адсорбционного слоя. Если эти вещества не образуют пены или она малоустойчива, то тогда пена основного пенообразователя будет разрушаться. Если же эти вещества дают более устойчивую пену, чем основной пенообразователь, то произойдет стабилизация пены. Некоторые вещества, например минеральные масла, проявляют свое сильное пеногасящее действие вследствие образования на поверхности жидкости тонких нерастворимых пленок.

В настоящее время нет единой теории, объясняющей устойчивость пен. Принято считать, что она может быть обусловлена действием каждого из следующих трех факторов: 1) кинетического фактора устойчивости; 2) структурно-механического фактора; 3) термодинамического фактора устойчивости (расклинивающее давление Дерягина).

Действие кинетического фактора сводится к замедлению утоньшения пленки среды. При утонении пленки поверхность ее в этом месте увеличивается, поверхностная концентрация ПАВ снижается и, следовательно, поверхностное натяжение увеличивается. При этом возникает разность двухмерных давлений, которая вызывает движение жидкости от толстых частей пленки к тонким. Это препятствует утонению пленки и разрушению пены. Кинетическим стабилизирующим действием обладают все адсорбционные слои, однако роль этого фактора выражена относительно слабо.

Стабилизирующее действие второго фактора проявляется в повышенных структурно-механических свойствах адсорбционного слоя — повышенной структурой вязкости, упругости и механической прочности, которые препятствуют агрегированию и коалесценции пузырьков пены. Адсорбционные слои с такими свойствами образуются сильными пенообразователями.

Термодинамический фактор устойчивости занимает промежуточное положение между слабым кинетическим и сильным структурно-механическим. Этот фактор установлен и развит Б. В. Дерягиным. Его действие вызвано образованием у поверхности пленки двойных гидратных или электрических слоев, вследствие чего возникает расклинивающее давление, препятствующее утонению пленки и повышающее устойчивость пены.

Важной характеристикой поверхностно-активных веществ является критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), обозначаемая также C_k . Образование мицелл в растворах происходит тогда, когда концентрация ПАВ превысит некоторое критическое значение ККМ. При этой концентрации поверхностные

и объемные свойства растворов — поверхностное натяжение, адсорбция, скорость адсорбции, плотность, растворимость и пр. резко изменяются [71]. Остановимся на работах, посвященных изучению мицеллообразования и его связи с поверхностными явлениями.

По значению ККМ можно определять величину эффективного углеводородного радикала ПАВ и оценивать степень их коллоидальности [23]. ККМ падает с увеличением молекулярного веса ПАВ [16], что объясняется увеличением длины углеводородной цепи, уменьшением истинной растворимости и возрастанием склонности молекул ПАВ к ассоциации. Мицеллообразование увеличивается при добавлении электролитов, которые в процессе гидратации связывают воду и тем самым как бы повышают концентрацию ПАВ в растворе. Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ резко уменьшается с ростом концентрации вплоть до ККМ, после чего остается неизменным. В связи с этим ККМ можно определять по перегибу кривой зависимости поверхностного натяжения от логарифма концентрации [29].

При исследовании мицеллообразования в водных растворах ПАВ анионактивного, катионактивного и неионогенного типа в широкой области концентраций [72] установлено существование двух значений ККМ: $C_{к_1}$ — $(ККМ)_1$ и $C_{к_2}$ — $(ККМ)_2$. Первая из этих точек $C_{к_1}$ является обычным значением $C_{к_1}$, соответствующим возникновению в раннее ионное или молекулярное состояние мицелл. Эту точку следует рассматривать как начальную концентрацию ПАВ, ограничивающую критическую область слева. Вторая точка перегиба ограничивает область мицеллообразования справа и обозначается $C_{к_2}$.

В этой же работе отмечается, что при $C = C_{к_1}$ достигается насыщение адсорбционного слоя, что соответствует наибольшему снижению статического поверхностного натяжения.

В работе [46] также показано, что за начало мицеллообразования ($C_{к_1}$) в изучавшихся растворах мыл целесообразно принимать точку резкого перелома кривой зависимости $\sigma = f(\lg c)$. Средняя квадратическая ошибка измерений ($C_{к_1}$) методом σ составляла 2—3%. При этом отмечается, что для получения истинных равновесных значений σ водных растворах ПАВ с не слишком длинной углеводородной цепью вполне пригодны полустатические методы измерений σ , например метод наибольшего давления пузырька.

В заключение следует указать также на математическую зависимость между адсорбцией и поверхностным натяжением, впервые полученную Гиббсом и имеющую следующее выражение:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc},$$

где Γ — избыток адсорбированного вещества в поверхностном слое; c — концентрация ПАВ в растворе; σ — поверхностное натяжение на границе раствор — воздух (или газ).

Величину $-\frac{d\sigma}{dc}$ называют поверхностной активностью; она является мерой поверхностной активности вещества. Ее характеризует крутизна наклона касательной к начальному участку изотермы поверхностного натяжения. Вычислив величину адсорбции для нескольких точек изотермы поверхностного натяжения, можно определить величину предельной адсорбции Γ_{∞} , соответствующей полному насыщению поверхностного слоя раствора молекулами ПАВ.

Легко заметить, что в известных публикациях рассматривается поведение поверхностно-активных веществ главным образом в водных растворах. Практически полностью отсутствуют какие-либо данные о свойствах ПАВ в растворах связующих, в то время как именно они являются наиболее важными для разработки различных составов ЖСС.

Очевидно, что научно обоснованный выбор ПАВ может быть сделан исходя, во-первых, из правильных представлений о причинах перехода смесей, содержащих ПАВ, в жидкое состояние, и, во-вторых, из знания закономерностей их поведения в растворах конкретных связующих.

2. ФАКТОРЫ, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИЕ ПЕРЕХОД СМЕСЕЙ В ПОДВИЖНОЕ СОСТОЯНИЕ

Относительно причин повышенной текучести смесей, или перехода их из пластического состояния в жидкое в присутствии поверхностно-активных веществ существуют различные точки зрения.

В строительной практике механизм пластифицирующего действия поверхностно-активных добавок в бетонах и строительных растворах объясняют по-разному, в зависимости от характера адсорбции вещества на поверхностях цементных частиц [7, 69, 78]. Гидрофобизирующие добавки не разжижают цементной пасты, но повышают подвижность бетонной массы за счет образования в системе эмульсии воздуха. Гидрофилизующие добавки повышают подвижность цементных растворов и бетонов в результате действия двух эффектов: пептизации цементной пасты и образования на поверхности частиц адсорбционных гидратных оболочек значительной толщины. Гидрофильные добавки, повышая подвижность, не увеличивают общего объема смазки в бетонной смеси, в то время как гидрофобизирующие добавки вызывают увеличение суммарного объема смазки за счет воздухововлечения.

Высокая текучесть формовочных жидкостекольных смесей, обработанных синтетическими кислотами, объясняется [15, 73] образованием на поверхности пленок жидкого стекла тончайшего слоя мыла, обладающего смазывающей способностью, вследствие

чего отдельные зерна кремнезема в смеси легко скользят относительно друг друга; там же отмечается, что смазывающее вещество, помимо его основного назначения, должно являться поверхностно-активной добавкой, приводящей к значительному снижению поверхностного натяжения связующего на границе минерал — связующее.

В работе [11] повышенная текучесть жидких смесей объясняется двумя факторами: образованием адсорбционных слоев и пенообразованием.

Некоторые исследователи считают, что на текучесть смеси решающее влияние оказывает снижение поверхностного натяжения на поверхности раздела песок—жидкость. Так, авторы работ [90, 93] утверждают, что применяемые ими для приготовления жидких цементных смесей неионогенные ПАВ не обладают пенообразующей способностью. Однако эта точка зрения не подкреплена какими-либо экспериментальными данными.

В работе [88] также сделан однозначный вывод, что вводимые в смесь ПАВ снижают поверхностное натяжение на границе раздела жидкость—воздух, уменьшают силы связи между песчинками, обусловленные высоким поверхностным натяжением водных пленок, вследствие чего происходит резкое улучшение текучести смеси.

Из сказанного видно, что причины высокой подвижности формовочных смесей, содержащих ПАВ, недостаточно ясны, а сам процесс перехода смесей в жидкое состояние мало изучен. В то же время ясное представление о факторах, оказывающих решающее влияние на разжижение смеси, необходимо не только для правильного выбора ПАВ, но и для разработки методов управления важнейшими технологическими свойствами смесей — текучестью, живучестью, газопроницаемостью.

Можно лишь высказать предположение, что пенообразование играет первостепенную роль в этих процессах. Частичным подтверждением этого является значительное воздухововлечение, наблюдающееся при приготовлении бетонов с гидрофобизирующими ПАВ, наличие в жидкой формовочной смеси сразу после приготовления пузырьков пены. Если же пенообразование является главной причиной разжижения, то становится также ясно, что в смеси должна создаваться малоустойчивая пена. Она нужна лишь для того, чтобы залить смесь в стержневой ящик или опоку, затем она должна разрушаться для придания смеси газопроницаемости. Отсюда можно сделать предварительный вывод о том, что для получения жидких смесей следует применять ПАВ, обладающие хорошей пенообразующей способностью с небольшой устойчивостью пены.

При объяснении причин высокой подвижности смесей, содержащих ПАВ, чаще всего называют три возможных фактора — пенообразование или воздухововлечение, снижение поверхностного натяжения жидкой фазы и образование адсорбционных гид-

ратных слоев. Поскольку оценить влияние каждого из этих параметров в чистом виде чрезвычайно трудно, нами были выбраны такие ПАВ, в которых один из названных факторов явно превалировал над другими.

1. Два типичных пенообразователя, относящихся к классу алкиларилсульфонатов, с разной устойчивостью пены:

натриевые соли сульфокислот, получаемые из продуктов переработки нефти (торговое название ДС-РАС);

сульфокислоты, получаемые при сульфировании керосинового или газойлевого дистиллята (торговое название — контакт Петрова).

ДС-РАС дает повышенную устойчивость пены, а контакт Петрова — пониженную. Оба материала относятся к числу гидрофобизирующих ПАВ.

2. Так называемый нейтрализованный черный контакт (НЧК), состоящий из аммиачных солей сульфокислот и обладающий свойствами пеногасителя. По строению НЧК близок к ДС-РАС, но отличается от последнего тем, что его арильный радикал содержит двойные и тройные ароматические кольца, в то время как в радикале ДС-РАС имеется одинарное кольцо.

3. Лигносульфонаты СДБ, являющиеся типичными представителями гидрофилизующих ПАВ, которые по существующим представлениям образуют на поверхности твердых частиц адсорбционные гидратные слои.

Общим для первых трех ПАВ (ДС-РАС, контакт Петрова, НЧК) является высокая поверхностная активность, в то время как лигносульфонаты СДБ имеют малую поверхностную активность.

На рис. 12 представлены полученные нами зависимости пенообразующих свойств и поверхностного натяжения* некоторых ПАВ от их концентрации в растворах жидкого стекла. На рис. 13 показана зависимость тех же свойств от концентрации водного раствора СДБ.

Первые три ПАВ (ДС-РАС, контакт Петрова и НЧК) в сильной и примерно одинаковой степени снижают поверхностное натяжение водного раствора жидкого стекла. Однако пенообразующая способность НЧК в 2,5—3,0 раза меньше, чем ДС-РАС, и примерно в 1,5 раза ниже, чем контакт Петрова. Различие в устойчивости пены выражено еще более сильно: ДС-РАС дает относительно стабильную пену, контакт Петрова — малоустойчивую, а устойчивость пены в НЧК практически равна нулю, точнее, пена разрушается примерно через 20 с.

В отличие от первых трех ПАВ, СДБ в водной среде является слабым поверхностно-активным веществом. Она имеет также

* Здесь и далее поверхностное натяжение измеряли методом наибольшего давления пузырька.

Рис. 12. Зависимость пенообразующей способности V_0/V , устойчивости пены V_{30}/V_0 и поверхностного натяжения σ от концентрации ПАВ:

а — раствор ДС-РАС в жидком стекле; б — раствор контакта Петрова (керосинового) в жидком стекле; в — раствор НЧК в жидком стекле

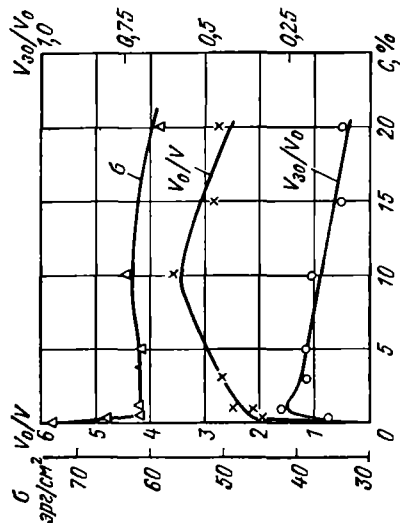
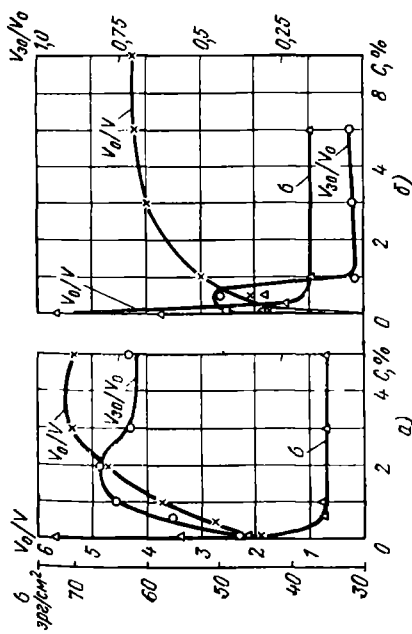
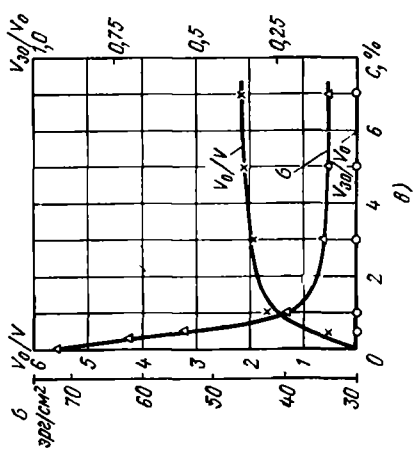


Рис. 13. Зависимость пенообразующей способности, устойчивости пены и поверхностного натяжения водного раствора СДБ от его концентрации



сравнительно низкую пенообразующую способность и дает малоустойчивую пену.

Влияние основных физико-химических факторов на переход смесей в подвижное состояние должно проявляться в зависимости реологических характеристик формовочной смеси от содержания в ней ДС-РАС, НЧК и лигносульфонатов СДБ.

На рис. 14, а и б показано влияние ДС-РАС в смесях с жидким стеклом, а также с сульфитно-дрожжевой бражкой на реологические свойства смесей: предельное напряжение сдвига θ , пластическую прочность P_m и текучесть l по длине затекания смеси в канал сечением $\sim 1,0 \text{ см}^2$. Все эти параметры замеряли одновременно. На воздухововлечение и образование в смеси пены при перемешивании должна указывать определявшаяся параллельно пористость Π смеси.

Поверхностно-активные вещества вводили в смесь на жидком стекле (без отвердителя) состава ¹ (мас. ч.): 100 кварцевого песка К020А; 6 жидкого стекла ($M = 2,8$; $\rho = 1,48 \text{ г/см}^3$), 1,5 воды; ПАВ — переменное; и в смесь с СДБ (плотность СДБ — $1,16 \text{ г/см}^3$). Кривые на рис. 15, а и б дают представление о влиянии НЧК на пластическую прочность и пористость смеси с жидким стеклом и влиянии различного содержания в смеси СДБ (по изменению плотности водных растворов) на рассматриваемые свойства.

Из анализа кривых рис. 14, а следует, что с увеличением содержания в смеси с жидким стеклом ДС-РАС наблюдается непрерывное увеличение текучести, оцениваемой длиной затекания смеси в канал l , а также снижение пластической прочности системы P_m . При достижении содержания ДС-РАС 0,06% и более наступает резкое повышение пористости Π и текучести смеси (кривые θ и l на рис. 14, а). При этом содержание ДС-РАС (0,06%) смесь в процессе перемешивания начинает переходить в жидкое состояние и при дальнейшем увеличении пенообразователя текучесть смеси быстро возрастает. Для указанного содержания в смеси ДС-РАС величина пористости составляет $\sim 45\%$, значение пластической прочности около 300 гс/см^2 . Содержание в смеси с жидким стеклом 0,06% ДС-РАС можно принять за условную границу между пластичными и жидкими смесями.

Аналогичный характер изменения свойств наблюдается и в смесях с СДБ при увеличении количества ДС-РАС (рис. 14, б) с той лишь разницей, что смесь переходит в жидкое состояние при содержании ДС-РАС $\geq 0,3\%$. При этом наступает такое же количественное изменение всех характеристик смеси. Указанное содержание ДС-РАС является границей между пластичными и жидкими смесями на основе СДБ при изучавшейся плотности раствора.

¹ Здесь и далее составы смесей даются в массовых частях (мас. ч.) или в % по массе. Сухие компоненты (песок, добавки) принимаются за 100%, а жидкие — в % к массе сухих составляющих.

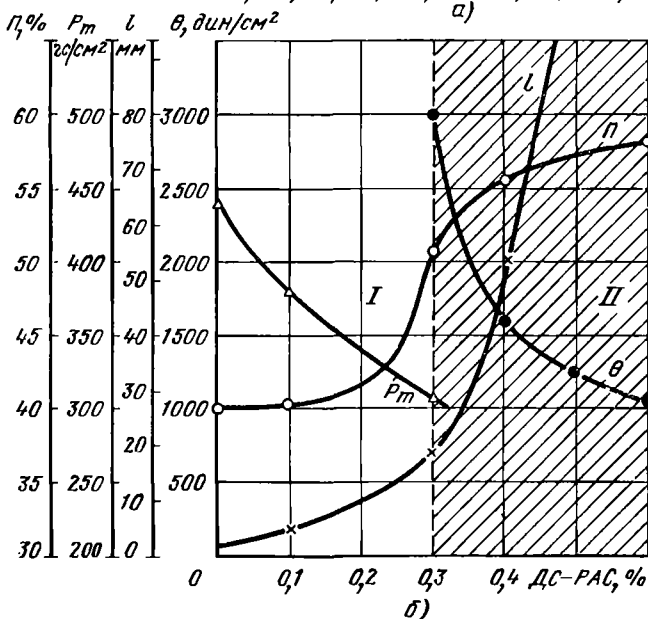
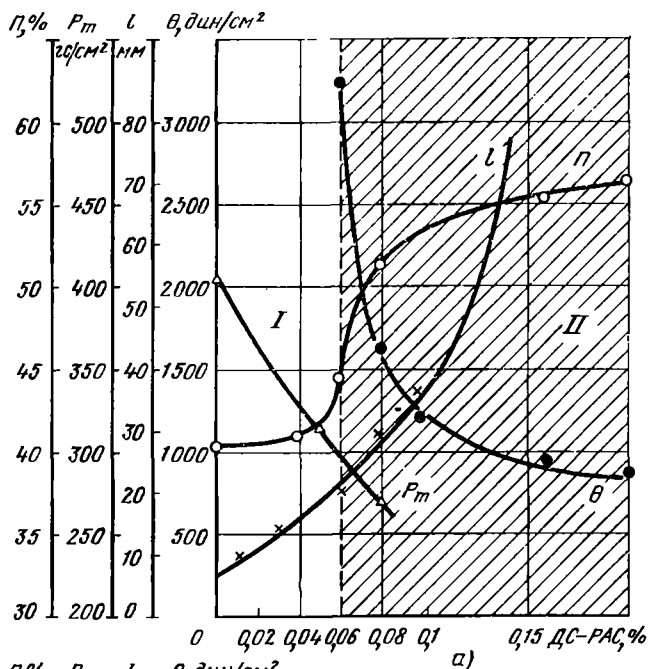


Рис. 14. Влияние содержания ДС-РАС на свойства смеси:
 а — смесь с жидким стеклом; б — смесь с СДБ ($\phi = 1,16$):
 I — область пластичных смесей; II — область жидких смесей

Введение в смеси с жидким стеклом НЧК (рис. 15, а) несколько снижает вначале лишь величину пластической прочности смеси. Пористость смеси остается неизменной. Это вполне понятно, так как НЧК в растворах жидкого стекла, хотя и обладает небольшой пенообразующей способностью, имеет очень низкую устойчивость пены (до 20 с), в связи с чем смесь не насыщается пузырьками воздуха.

Поведение смесей, содержащих различное количество лигно-сульфонатов СДБ, при изменении плотности водных растворов от 1,10 до 1,16 г/см³ целиком определяется их пенообразующими свойствами (рис. 15, б). При малых концентрациях СДБ (плотность растворов до 1,115 г/см³) смесь переходит в жидкое состояние, но имеет относительно низкую подвижность, θ которой трудно из-

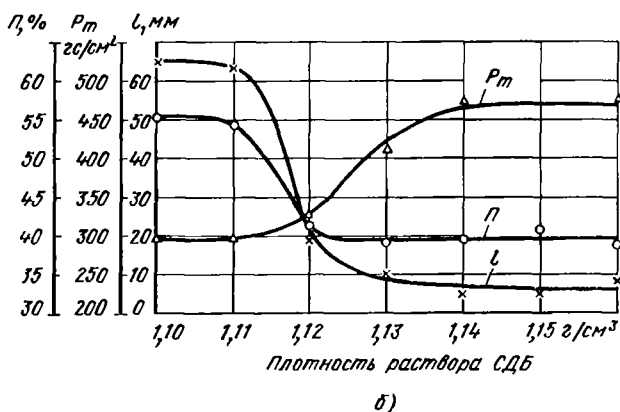
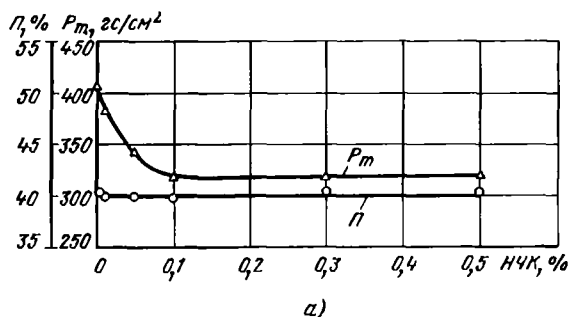


Рис. 15. Влияние содержания НЧК (а) и СДБ (б) на свойства смеси

мерить. Повышенная пористость свидетельствует об образовании в смеси пены. При дальнейшем увеличении плотности растворов СДБ смесь полностью теряет подвижность. Величина пористости падает и становится такой же, как и у пластичной смеси.

Обращает на себя внимание тот факт, что во всех случаях при введении в смесь небольших количеств поверхностно-активных

веществ, независимо от их пенообразующей способности, наблюдается снижение механической прочности системы, которая может быть оценена величиной P_m .

Полученные зависимости по количественным значениям справедливы для смесей изучавшегося состава и для применявшихся нами исходных материалов (СДБ, ДС-РАС). С другими партиями ДС-РАС или другими разновидностями СДБ количественные показатели свойств смесей могут быть иными. Однако, что очень важно, общий характер описанных зависимостей будет неизменным.

По своему влиянию на реологические свойства смесей с жидким стеклом контакт Петрова ведет себя аналогично ДС-РАС. Различия носят лишь количественный характер и объясняются разницей в величине пенообразующей способности и устойчивости пены ДС-РАС и контакта Петрова.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что смеси переходят в жидкое состояние при использовании ПАВ с ярко выраженными пенообразующими свойствами, причем этот переход сопровождается резким повышением пористости смеси, свидетельствующим об интенсивном воздухоовлечении, т. е. образовании пены.

Для подтверждения предположения о решающей роли пенообразования в процессе получения жидкой смеси были проведены эксперименты по приготовлению жидкой смеси в вакууме на установке, представляющей собой эксикатор, в котором располагались маленькие смешивающие бегуны с приводом от электродвигателя постоянного тока. Число оборотов в минуту могло изменяться в интервале от 30 до 900. Питание к электродвигателю подавалось через провода, впаянные в пробки эксикатора. Вакуум в приборе создавался форвакуумным насосом. Разрежение в полости эксикатора регистрировалось манометром. Установка позволяла создавать или исключать условия для образования в смеси пены. На установке готовили смесь с жидким стеклом без отвердителя, пенообразователь — контакт Петрова.

В тех случаях, когда эксикатор был заполнен воздухом, смесь после кратковременного перемешивания переходила в жидкое состояние. В условиях вакуума (разрежение в эксикаторе составляло 20—30 мм рт. ст.), исключающих процесс пенообразования, смесь не приобрела текучести даже при длительном перемешивании. Введение в смесь дополнительного количества воды и увеличение интенсивности перемешивания — повышение частоты вращения бегунов до 400 об/мин — не изменяли свойств формовочной массы. Замена контакта Петрова другими пенообразователями, имеющими более высокую пенообразующую способность и дающими более устойчивую пену, не изменила положения. Во всех случаях в условиях вакуума не удавалось получить жидкую смесь.

Важная особенность этого опыта заключалась в том, что в вакууме не было никаких препятствий для образования адсорб-

ционных слоев при низкой величине поверхностного натяжения жидкой фазы. Отсюда можно сделать однозначный вывод о том, что пенообразование является основным и необходимым условием для перевода смесей в жидкое состояние в присутствии ПАВ.

Таким образом, получение жидкой смеси, по нашему мнению, всегда связано с процессом пенообразования. В момент перехода смеси в подвижное состояние наблюдается скачкообразное изменение основных физических свойств смеси. Дополнительным доказательством прямой связи между подвижностью смесей и пенообразованием является тот факт, что с разрушением пены смесь полностью теряет подвижность; достаточно такую смесь (без отвердителя) вновь перемешать и она становится жидкой.

При использовании ПАВ, не обладающих заметными пенообразующими свойствами, или веществ, у которых это свойство выражено слабо, а также ПАВ, дающих быстро разрушающуюся пену (НЧК), не удастся перевести смесь в подвижное состояние, по крайней мере при тех способах и режимах перемешивания, которые нами применялись. На это обстоятельство необходимо обратить внимание прежде всего потому, что НЧК по своей способности снижать поверхностное натяжение не уступает, а даже несколько превосходит ДС-РАС. Следовательно, снижение поверхностного натяжения жидкой фазы является, по-видимому, лишь необходимым, но недостаточным условием для проявления веществом пенообразующей способности и перевода смеси в жидкое состояние.

3. СВОЙСТВА ПАВ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНЫХ СВЯЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Выбор ПАВ и их характеристика

Признавая за пенообразованием ведущую роль в процессе перевода смесей в жидкое состояние, можно предположить, что среди многочисленных ПАВ нетрудно найти достаточно сильные пенообразователи, пригодные для получения жидких смесей. Однако помимо хорошей подвижности смеси должны иметь также высокую газопроницаемость, необходимую живучесть и прочность. Практически все эти характеристики смесей, и в первую очередь текучесть и газопроницаемость, находятся в непосредственной зависимости от свойств, применяемого в составе ЖСС поверхностно-активного вещества. Очевидно, что жидкие смеси с необходимой газопроницаемостью проще и легче будет получить, применяя пенообразователи с относительно низкой устойчивостью пены.

На пенообразующую способность и устойчивость пены должны оказывать влияние также природа связующего материала и его физико-химические свойства. Для выявления основных закономерностей поведения ПАВ в растворах трех разновидностей свя-

зующих — жидкого стекла, лигносульфонатов СДБ, синтетических (мочевиноформальдегидных) смол типа УКС, а также в воде, являющейся жидкой фазой связующих гидратационного твердения типа цемента, — нами были выбраны представители различных классов и групп поверхностно-активных веществ, перечень которых приведен в табл. 2.

Названные выше связующие материалы относятся по принятой классификации [36] к двум основным классам связующих — неорганических и органических водных материалов с различным характером затвердевания, в принципе пригодных для получения жидких смесей.

В табл. 2 представлены ПАВ трех основных классов — анион-активного, катионактивного и неионогенного.

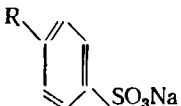
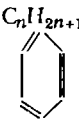
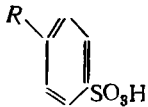
Анионактивные соединения составляют самую многочисленную группу ПАВ. Они обладают повышенной пенообразующей способностью. Вещества этого класса получают методом сульфирования, в процессе которого в состав молекулы органического соединения вводятся сульфогруппы (SO_3H). Продукт сульфирования чаще всего нейтрализуют щелочью, получая натриевую или калиевую соль соответствующего сульфосоединения. Основные группы анионактивных ПАВ, содержащих сульфогруппу, следующие: 1) алкилсульфонаты — натриевые или калиевые соли сульфокислот; 2) алкилсульфаты — натриевые или калиевые соли сульфэфиров высших жирных спиртов; 3) алкиларилсульфонаты, основу которых составляют углеводороды ароматического ряда. Из алкилсульфонатов выбраны ПАВ с торговым названием сульфонат; из алкилсульфатов — вещество под названием «Прогресс»; из алкиларилсульфонатов — ДС-РАС натриевый и сульфонол НП-3, из прочих соединений — контакт Петрова и мылонафт.

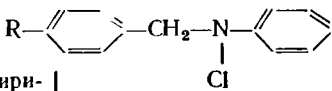
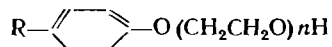
ДС-РАС получают сульфированием серным ангидридом или серной кислотой керосиновых дистиллятов нефти, затем продукт сульфирования подвергается нейтрализации кальцинированной или каустической содой. Контакт Петрова представляет собой продукт сульфирования керосиновых или газойлевых дистиллятов серным ангидридом и состоит их смеси сульфокислот. Соответственно различают керосиновый и газойлевый контакт Петрова.

Они отличаются друг от друга по молекулярной массе сульфокислот, входящих в их состав, и содержанию примесей. Молекулярная масса сульфокислот в керосиновом контакте составляет 290, в газойлевом 330 [19]. Отличительной особенностью ДС-РАС и контакта Петрова по сравнению с другими ПАВ является значительное содержание в них неомыляемых — минеральных масел, обладающих свойствами пеногасителей. В ДС-РАС содержание неомыляемых достигает 1%, в керосиновом контакте Петрова — около 3%, в газойлевом — около 10%.

Номенклатура выпускаемых катионактивных ПАВ очень ограничена. Они являются плохими пенообразователями, но имеют высокие поверхностно-активные свойства. Основную группу ка-

Т а б л и ц а 2. Поверхностно-активные вещества, выбранные для исследований

| Вещества | Торговое название | Содержание активного вещества, % | Химическая характеристика | Структурная формула |
|-----------------------|----------------------------|----------------------------------|--|---|
| Анионоактивные | | | | |
| Алкилсульфонаты | Сульфонат | 90 | Смесь натриевых солей алкилсульфокислот с алкильными остатками, содержащими 12—18 атомов углерода | $C_nH_{2n+1} - SO_3Na$ ($n = 12-18$) |
| Алкилсульфаты | Моющее средство «Прогресс» | 20 | Смесь натриевых солей сернокислых эфиров вторичных спиртов | $\begin{matrix} R \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CHOSO_3Na$ (R — алкильный остаток, содержащий в основном 6—16 атомов углерода) |
| Алкиларилсульфонаты | ДС-РАС натриевый | 45—55 | Смесь натриевых солей алкиларилсульфокислот |  (R — алкильный остаток, содержащий 8—12 атомов углерода) |
| | Сульфолон НП-3 | 50—55 | Смесь натриевых солей алкилбензолсульфокислот с алкильными остатками преимущественно нормального строения | C_nH_{2n+1}  SO_3Na ($n = 11 - 12$) |
| Прочие соединения | Контакт Петрова | 50—55 | Смесь сульфокислот, получаемых при сульфировании керосинового или газойлевого дистиллята; углеводородный радикал имеет не менее трех боковых цепей |  (R — алкильный остаток, содержащий 8—20 атомов углерода) |

| Вещества | Торговое название | Содержание активного вещества, % | Химическая характеристика | Структурная формула |
|--|-------------------|----------------------------------|---|---|
| Прочие соединения | Мылонафт | 43—45 | Натриевые мыла нерастворимых в воде нафтеновых кислот, извлекаемых из отходов щелочной очистки нефтяных дистиллятов | $C_nH_{2n-2}O_2Na$ (n колеблется от 8 до 20 в зависимости от природы нефти) |
| Катионактивные | | | | |
| Соли четвертичных аммониевых соединений | Катапин К | 70 | Алкилбензилпиридинийхлорид |  (R — алкильный остаток, содержащий C_6-C_8) |
| Неионогенные | | | | |
| Полиэтиленгликолевые производные алкилфенолов | Альфапол 8 | | Смесь полиэтиленгликолевых эфиров моно- и диалкилфенолов |  (R — алкильный остаток, содержащий C_6-C_8 , $n \approx 8$) |
| Полиэтиленгликолевые производные эфиров циклически ангидро-спиртов | Синтанол ДТ-7 | | Смесь полиэтиленгликолевых эфиров синтетических жирных спиртов фракции $C_{10}-C_{13}$ | $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)n_1H$ ($n = 10-13$; n_1 в среднем равно 7) |

тионактивных соединений составляют соли четвертичных аммониевых оснований, получаемых замещением в аммониевых соединениях атомов водорода на углеводородные радикалы. Исходным сырьем для получения четвертичных солей аммония служат жирные кислоты с числом атомов углерода от 12 до 18. Из соединений этого класса веществ выбран катапин К.

Неионогенные ПАВ получают в основном конденсацией органических веществ, содержащих активный водород, с окисью этилена. В качестве органических веществ используют: жирные кислоты, жирные спирты, жирные амины, алкилфенолы и др. Неионогенные ПАВ типа полиэтиленгликоля обладают более низкой спо-

способностью к пенообразованию, чем анионоактивные вещества. Они устойчивы в щелочных средах. Из числа неионогенных ПАВ выбрано по одному представителю полиэтиленгликолевых производных алкилфенолов — альфапол-8 и полиэтилен гликолевых производных эфиров ангидроспиртов — синтанол ДТ-7.

На рис. I—XIV приложения показаны полученные нами зависимости пенообразующей способности, устойчивости пены и поверхностного натяжения от концентрации для основной номенклатуры ПАВ в растворах жидкого стекла ($\rho = 1,30 \text{ г/см}^3$), СДБ Краснокамского целлюлозно-бумажного комбината с кальциевонатриевыми основаниями ($\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$), мочевиноформальдегидной смолы УКС ($\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$) и в воде. ПАВ вводили в растворы в виде поставляемых продуктов.

В табл. I—IV приложения представлены отдельные значения пенообразующей способности и устойчивости пены в области рассматривавшейся концентрации ПАВ (до 5—7%), величина поверхностной активности ($-\frac{d\sigma}{dc}$) и критическая концентрация мицеллообразования $(\text{ККМ})_1$ или $C_{к1}$, определявшаяся по кривым зависимости $\sigma = f(\lg C)$. Построение соответствующих кривых приведено на рис. XV приложения. В таблицах I—IV дана характеристика основных свойств ЖСС. Смеси готовили с выбранными поверхностно-активными веществами на каждом связующем в отдельности: жидком стекле, отверждавшемся феррохромовым шлаком; СДБ, отверждавшемся алюминатным спеком; мочевиноформальдегидной смолой с катализатором — ортофосфорной кислотой и портландцементом марки 400 (Белгородского цементного завода).

Пенообразующая способность растворов ПАВ и устойчивость пены

Выбранные нами ПАВ имеют достаточно длинный углеводородный радикал (см. табл. 2) с изменяющимся для большинства веществ количеством атомов углерода. Практически все вещества склонны к мицеллообразованию как в водных растворах, так и в растворах связующих и характеризуются определенными значениями $(\text{ККМ})_1$, вследствие чего они могут быть отнесены к числу мылообразных, полуколлоидных ПАВ. Следовательно, и их пенообразующие свойства — вспенивающая способность и устойчивость пены должны подчиняться закономерностям, установленным для этого типа ПАВ.

Влияние концентрации ПАВ. С повышением концентрации пенообразующая способность ПАВ почти во всех случаях сначала быстро растет, достигает максимума, а затем стабилизируется или несколько снижается. Последнее особенно характерно для водных растворов.

В табл. 3 и 4 приводятся полученные нами значения $(\text{ККМ})_1$, при которых наступает насыщение адсорбционного слоя, а также

Таблица 3. Водные растворы ПАВ

| ПАВ | (ККМ) ₁ , % | C ₁ , % | C ₂ , % |
|-------------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|
| Сульфонат | 0,5 | 0,8 | 2,8 |
| Прогресс | 0,3 | 0,5 | 3,0 |
| ДС-РАС | 2,0 | 1,2 | 4,3 |
| Сульфонол | 0,12 | 1,8 | 3,5 |
| НП-3 | | | |
| Контакт Петрова (керосиновый) | >5,0 | 0,9 | 2,8 |
| Катапин К | 1,0 | 1,1 | 5,0 |
| Альфапол-8 | 0,1 | 0,4 | 5,0 |
| Синтанол ДТ-7 | 0,13 | 2,8 | 3,0 |

Таблица 4. Раствор ПАВ в жидком стекле

| ПАВ | (ККМ) ₁ , % | C ₁ , % | C ₂ , % |
|-------------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|
| Сульфонат | 0,7 | 5,0 | 5,0 |
| Прогресс | 0,7 | 1,7 | 5,0 |
| ДС-РАС | 0,7 | 1,9 | 3,2 |
| Сульфонол | 1,41 | 5,0 | 5,0 |
| НП-3 | | | |
| Контакт Петрова (керосиновый) | 0,5 | 0,4 | 5,0 |
| Мылонафт | 0,37 | 3,2 | 5,0 |
| Катапин К | 1,0 | 3,0 | 1,2 |

концентрации ПАВ при максимальных устойчивости пены C_1 и пенообразующей способности C_2 для водных растворов и растворов жидкого стекла.

Максимум пенообразующей способности во всех случаях соответствует концентрации ПАВ, значительно превышающей $(ККМ)_1$, в то время как по существующим представлениям [75] этот максимум должен наблюдаться в области $(ККМ)_1$ при достижении которой завершается формирование адсорбционного слоя и прочность его становится максимальной. Небольшое снижение пенообразующей способности при концентрациях ПАВ выше $(ККМ)_1$ объясняется уменьшением скорости диффузии молекул в адсорбционный слой из раствора.

Отмеченное расхождение между экспериментальными и литературными данными относительно положения областей максимальной пенообразующей способности может быть объяснено двумя обстоятельствами: 1) известные закономерности установлены в основном для индивидуальных, относительно чистых ПАВ, тогда как рассматриваемые нами вещества состоят из смеси гомологов с большим количеством примесей; 2) принятый нами метод вспенивания ПАВ (с использованием микроизмельчителя), имитирующий процесс приготовления формовочной смеси, обеспечивает взбивание большого объема пены в очень короткое время, вследствие чего равновесные значения адсорбции могут достигаться при некотором избытке ПАВ по отношению к ККМ. Для большинства ПАВ существует своя оптимальная концентрация, при которой пенообразующая способность достигает максимального значения. Эта оптимальная концентрация различна для разных связующих материалов.

Наибольшую пенообразующую способность в водных растворах и растворах связующих имеют анионноактивные ПАВ. Они же придают формовочным смесям и высокую подвижность. Значительно уступают по этим показателям неионогенные вещества.

С помощью представителя ПАВ катионактивного класса не удалось перевести смесь в жидкое состояние.

Более высокая пенообразующая способность аниоактивных ПАВ по сравнению с неионогенными, по-видимому, объясняется большей скоростью образования адсорбционного слоя у аниоактивных веществ и, следовательно, более быстрым наступлением адсорбционного равновесия.

Среди аниоактивных ПАВ лучшими пенообразователями в водных средах и растворах связующих являются ДС-РАС и контакт Петрова (за исключением СДБ); близко к ним по свойствам вещество «Прогресс».

Для разных связующих абсолютные значения пенообразующей способности поверхностно-активных веществ различны. Макси-

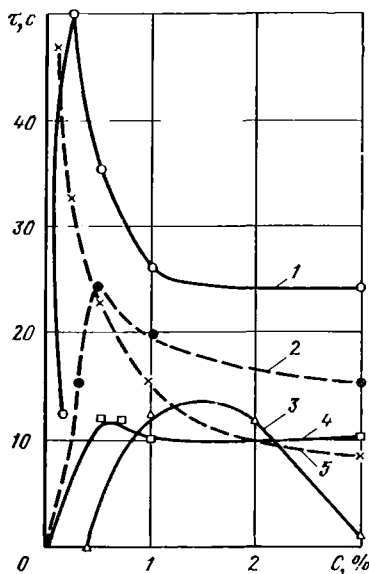


Рис. 16. Зависимость устойчивости пены (по времени τ разрушения половины столба пены) некоторых ПАВ от их концентрации в водных растворах [75]:

1 — сульфат; 2 — смачиватель СВ-102; 3 — смачиватель ДБ; 4 — вещество ОП-10; 5 — сульфатол НП-1

дается, в частности, близкими значениями $(ККМ)_1$ и C_1 (табл. 3 и 4), особенно для водных растворов ПАВ.

Подобная зависимость вспенивающей способности и стабильности пены от концентрации ПАВ наблюдается также в растворах синтетической смолы и СДБ. Для подавляющего большинств

максимальное ее значение характерно для водных растворов ПАВ. В растворах связующих степень вспенивания в 2—3 раза меньше и снижается в такой последовательности: жидкое стекло, СДБ, мочевиноформальдегидная смола.

В водных растворах с увеличением содержания ПАВ устойчивость пены возрастает, достигает максимума при концентрациях, близких к $(ККМ)_1$, затем снижается. Подобные зависимости для водных растворов ПАВ (рис. 16) получены также в работе [75]. Аналогичный характер изменения устойчивости пены с концентрацией наблюдается и для некоторых ПАВ в растворах связующих, например, для ДС-РАС и контакта Петрова, в растворах жидкого стекла и смолы.

Изменение стабильности пены с ростом концентрации ПАВ связано с насыщением адсорбционного слоя и изменением его вязкости. Адсорбционный слой приобретает наибольшую вязкость в области $(ККМ)_1$, соответствующей концентрации насыщения, что подтверж-

ПАВ в растворах связующих отмечается непрерывное возрастание стабильности пены с концентрацией, достигающей максимума при предельной величине адсорбции и почти не изменяющейся при дальнейшем повышении концентрации или несколько снижающейся в области высоких концентраций.

В растворах СДБ (рис. V, VI приложения) изменения устойчивости пены имеют более сложный характер. Для некоторых ПАВ на кривых устойчивости обнаруживается по два максимума, причем расположены они в области более высоких концентраций ПАВ, чем у других связующих или водных растворов. Необходимо также отметить, что положение максимумов, а также абсолютные значения устойчивости пены и пенообразующей способности для разных партий ДС-РАС и контакта Петрова не всегда одни и те же, что, вероятно, объясняется разным содержанием в них примесей, в частности масел.

Влияние поверхностного натяжения. Известно, что однокомпонентные жидкости устойчивой пены практически не образуют, поскольку такая пена термодинамически неустойчива. Объясняется это следующим. Изменение энергии Гиббса для «чистой» жидкости описывается уравнением

$$dF = V dp - S dT - \sigma dS_{уд}, \quad (1)$$

где V — объем раствора; p — давление; S — энтропия; T — температура; σ — поверхностное натяжение; $S_{уд}$ — удельная поверхность системы. При постоянных давлении и температуре уравнение (1) принимает вид

$$\Delta F = -\sigma \Delta S_{уд}. \quad (2)$$

Уменьшение энергии системы ΔF может происходить только в результате снижения σ , т. е. вследствие разрушения пузырьков пены. Из уравнения (2) также следует, что с уменьшением σ раствора ПАВ будет затрачиваться меньшая работа для образования одного и того же объема пены. Поэтому с уменьшением поверхностного натяжения раствора в присутствии ПАВ его пенообразующая способность должна возрастать и тем в большей степени, чем меньше величина поверхностного натяжения. Этот вывод неоднократно подтвержден экспериментально различными исследователями.

Анализ полученных нами экспериментальных данных (см. табл. I—IV приложения 1) не позволил выявить прямой связи между поверхностным натяжением σ_{\min} и поверхностной активностью — $\frac{d\sigma}{dc}$ ПАВ, с одной стороны, и их пенообразующими свойствами — с другой. Можно говорить лишь о тенденции роста пенообразующей способности с уменьшением поверхностного натяжения и повышением поверхностной активности. В большинстве случаев наилучшую пенообразующую способность имеют растворы ПАВ с минимальной величиной поверхностного натяжения ($\sigma =$

$\rightarrow 28-33 \text{ эрг/см}^2$). Более четко эта связь проявляется среди анион-активных веществ, причем это в той или иной мере справедливо как для водных растворов, так и растворов связующих.

Такая взаимосвязь установлена также М. В. Казаковым при изучении зависимости пенообразующей способности (кратности пены) от поверхностного натяжения водных растворов различных групп анионактивных веществ (рис. 17).

П. А. Ребиндер отмечает, что пенообразующая способность растет параллельно поверхностной активности только при одинаковой прочности адсорбционных пленок. Так как выбранные нами ПАВ различны по своей природе и составу, прочность пленок у них должна быть неодинакова, вследствие чего эти зависимости не были явно выражены.

Влияние вязкости растворов. Вязкость растворов оказывает существенное влияние на пенообразующую способность и устойчивость пены ПАВ. Снижение пенообразующей способности при переходе от водных растворов к растворам связующих является следствием повышения вязкости растворов.

Динамическая вязкость (σ) различных растворов следующая:

| | |
|---|-------|
| Вода | 1,0 |
| Жидкое стекло, $\rho = 1,30 \text{ г/см}^3$ | 10,07 |
| Смола УКС, $\rho = 1,16$ | 14,3 |
| СДБ Балахинского целлюлозно-бумажного комбината: | |
| $\rho = 1,16$ | 32,9 |
| $\rho = 1,18$ | 130,4 |
| СДБ ($\rho = 1,18$) + 3% ДС-РАС | 105,3 |
| СДБ ($\rho = 1,18$) + 6% ДС-РАС | 80,6 |
| СДБ ($\rho = 1,18$) + 10% ДС-РАС | 74,3 |

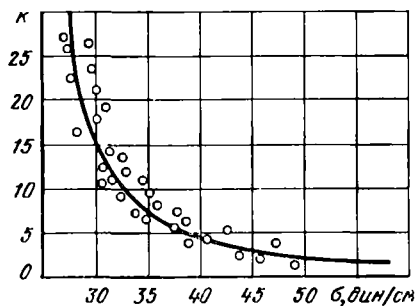


Рис. 17. Зависимость кратности пены от поверхностного натяжения растворов анионактивных ПАВ

При введении в раствор СДБ пенообразователя ДС-РАС вязкость снижается; она тем ниже, чем больше содержание ДС-РАС. Вязкость растворов других связующих при добавке ДС-РАС практически не меняется. Для одного и того же связующего вязкость зависит от плотности раствора или содержания сухих веществ. Соответствующие зависимости для СДБ представлены на рис. 73, а для жидкого стекла с модулем 2,63 (по данным Б. А. Ржаницына) — в

табл. 5. Особенно сильно возрастает вязкость при повышенной плотности растворов связующих, например для жидкого стекла с плотностью $> 1,35 \text{ г/см}^3$ и СДБ при содержании сухих веществ $> 35\%$. Поскольку пенообразующая способность ПАВ тесным образом связана с вязкостью растворов, следует ожидать резкого

повышения пенообразования и соответственно текучести смесей при снижении плотности растворов связующих. Сказанное подтверждается экспериментальными данными, полученными С. С. Жуковским (рис. 18) для растворов жидкого стекла с двумя разновидностями контакта Петрова.

В работе [70] при изучении влияния вязкости раствора на стабильность пены установлено, что максимальная устойчивость пены не всегда соответствует максимальной вязкости раствора. В одних случаях при достижении некоторых значений вязкости раствор полностью теряет способность к вспениванию, в других — максимальная устойчивость пены достигается при определенной величине вязкости раствора. Такое влияние вязкости на стабильность пены авторы работы [70] объясняют разным поведением маловязких и высоковязких растворов и различным характером стабилизации поверхностных слоев пленок.

Влияние температуры. При повышении температуры (в области плюсовых температур) пенообразующая способность анионактивных ПАВ увеличивается, затем, достигнув максимума, начинает снижаться [75]. Температура, соответствующая максимальному пенообразованию, для разных ПАВ неодинакова и может колебаться в интервале 40—90° С. Эти зависимости характерны для щелочных солей жирных кислот, алкилсульфатов, алкилбензолсульфонатов. Увеличение пенообразующей способности при повышении температуры от 20 до 40—50° С

Т а б л и ц а 5. Зависимость динамической вязкости жидкого стекла от его плотности

| Плотность, г/см ³ | Вязкость, сП | Плотность, г/см ³ | Вязкость, сП |
|------------------------------|--------------|------------------------------|--------------|
| 1,038 | 2,7 | 1,325 | 16,0 |
| 1,100 | 3,1 | 1,385 | 46,0 |
| 1,210 | 5,0 | 1,452 | 194 |
| 1,265 | 7,7 | 1,511 | 1074 |

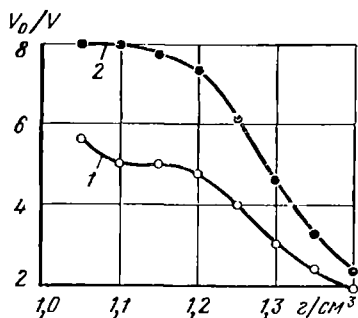


Рис. 18. Влияние плотности жидкого стекла с керосиновым (1) и газопетровым (2) контактами Петрова на их пенообразующую способность

объясняется увеличением растворимости ПАВ, повышением давления внутри пузырьков пены, а также снижением поверхностного натяжения растворов. В то же время для значительного числа ПАВ наблюдается и уменьшение пенообразующей способности с ростом температуры, о чем свидетельствуют экспериментальные данные, полученные С. С. Жуковским (рис. 19). Так как на образование пены влияет много различных факторов, как положительно, так и отрицательно сказывающихся на вспенивании растворов, характер зависимости пенообразующей способности от

температуры будет определяться тем, какие процессы при этом преобладают.

Стабильность пены при понижении температуры, как правило, возрастает и соответственно при повышении температуры снижается (рис. 19). Уменьшение устойчивости пены при нагреве является следствием снижения вязкости раствора ПАВ и возрастания скорости истечения жидкости из пленок пены. Действие этих факторов усиливается одновременным испарением дисперсионной среды и обезвоживанием пленок пены. Однако повышение температуры не всегда однозначно влияет на устойчивость пены. Если при нагреве растворимость пенообразователя будет возрастать, стабильность пены может увеличиваться.

Влияние строения молекул ПАВ. Зависимость пенообразующей способности и устойчивости пены водных растворов от строения молекул ПАВ рассмотрена в ряде работ.

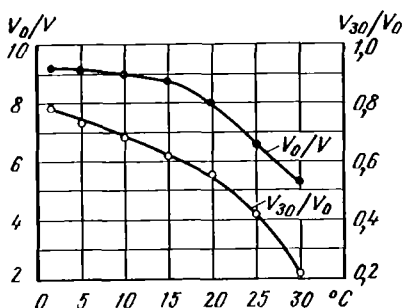


Рис. 19. Влияние температуры на пенообразующую способность V_0/V и устойчивость пены V_{30}/V_0 водного раствора контакта Петрова (газойлевого)

Пенообразующая способность алкилсульфонатов ($R-SO_3Na$) возрастает с увеличением длины углеводородного радикала, при $C_{11} - C_{12}$ вспениваемость уже достаточно высокая, при C_{15} она достигает максимума и при дальнейшем увеличении длины R — снижается.

Зависимость пенообразующей способности алкилсульфонатов от строения углеводородного радикала при C_{12} [75] (при концентрации ПАВ 0,25% и $60^\circ C$) следующая

| R | $C_{12}H_{25}$ | $C_{14}H_{29}$ | $C_{15}H_{31}$ | $C_{16}H_{33}$ | $C_{18}H_{37}$ |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Пенообразующая способность — высота столба пены, мм | 210 | 220 | 245 | 230 | 230 |

Пенообразующая способность водных растворов первичных и вторичных алкилсульфатов также возрастает с увеличением длины углеводородного радикала, достигая максимума для додецилсульфата [75]. Для более высокомолекулярных алкилсульфатов пенообразующая способность снижается из-за уменьшения их растворимости.

Вспениваемость алкилбензолсульфонатов с нормальной алкильной цепью повышается по мере увеличения числа атомов углерода в углеводородном радикале (рис. 20), при $C_{14} - C_{15}$ она достигает максимума, затем снижается [75]. Повышение пенообразующей способности с увеличением числа атомов углерода в алкильной цепи объясняют возрастанием поверхностной активности

с удлинением углеводородного радикала. При содержании в R более 14 атомов углерода происходит агрегирование молекул ПАВ в объеме раствора, снижение их концентрации в поверхностном слое и уменьшение пенообразующей способности. Умеренная разветвленность углеводородного радикала повышает пенообразующую способность, чрезмерная разветвленность — ухудшает ее. По данным работы [27], наилучшей пенообразующей способностью обладают растворы алкилбензолсульфонатов, содержащие 11—12 атомов углерода в алкильной цепи при умеренной ее разветвленности.

Влияние длины углеводородного радикала алкилбензолсульфонатов на устойчивость пены водных растворов показано на рис. 21 [41]. Здесь устойчивость пены характеризуется отношением высоты столба пены через 5 мин после ее образования (H_5) к первоначальной высоте (H_0).

Максимальную устойчивость пены имеют алкилбензолсульфонаты, в алкильном радикале которых содержится 10—14 атомов углерода. Обращает на себя внимание, что эти же гомологи обладают и максимальной пенообразующей способностью.

К. И. Ващенко, С. П. Дорошенко и др. изучали влияние на пенообразующие свойства раство-

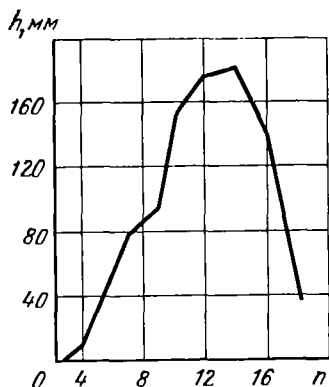


Рис. 20. Зависимость высоты столба пены h растворов алкилбензолсульфонатов от числа углеродных атомов n в алкильной цепи [75] (Метод Росса—Майлса; $t = 60^\circ\text{C}$; $c = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

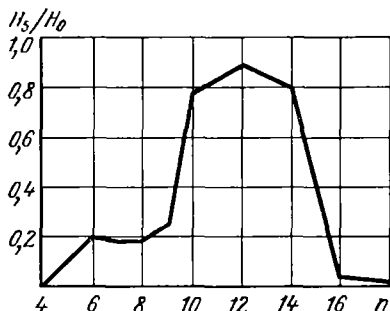


Рис. 21. Зависимость устойчивости пены растворов алкилбензолсульфонатов от числа атомов углерода n в алкильной цепи [41]

ров жидкого стекла длины углеводородного радикала различных групп ПАВ анионактивного класса: натриевых солей карбоновых кислот, алкилсульфатов, алкилсульфонатов, алкилбензолсульфонатов натрия и пр. При этом было показано, что с увеличением числа атомов углерода в алкильном радикале пенообразующая способность возрастает до максимума, затем начинает снижаться из-за уменьшения растворимости ПАВ. Эти исследователи установили, что в каждом из изученных ими гомо-

логических рядов пенообразующих веществ свойства, близкие к оптимальным, могут иметь не более двух членов гомологического ряда, причем каждый из них в отдельности не дает оптимального сочетания пенообразующей способности и устойчивости пены, обеспечивающего жидкими смесями необходимый комплекс технологических свойств.

Связь между пенообразующей способностью и устойчивостью пены. Пенообразующая способность тесно связана с устойчивостью пены.

При низкой устойчивости пена будет частично разрушаться в процессе образования, из-за чего количество ее в смеси будет мало и текучесть последней окажется низкой или она будет вовсе отсутствовать. Примером такого ПАВ может служить НЧК, который в растворах жидкого стекла, СДБ и в водном растворе дает очень неустойчивую пену. Так, устойчивость пены в системе жидкое стекло — НЧК всего около 20 с, в системе СДБ—НЧК — менее 2 мин, в водном растворе — около 2 мин. По этой причине пенообразующая способность НЧК во всех этих растворах очень низка. Жидких смесей с НЧК получить не удастся.

Учитывая непосредственную связь между пенообразующей способностью и устойчивостью пены, важно, чтобы эти две характеристики ПАВ находились в близких концентрационных областях. Пенообразователи, у которых эти максимумы сильно сдвинуты, не переводят смеси в жидкое состояние. В качестве примера можно сослаться на систему катапин К — водный раствор (рис. XIV приложения). Из рисунка видно,

Таблица 6. Влияние глины на устойчивость пены

| № смеси | Состав смеси, мас. ч. | | | | Устойчивость пены, мин |
|---------|-----------------------|-------|----------------------------------|------|------------------------|
| | Люберецкий песок | Глина | Контакт Петрова (газобезвандный) | Вода | |
| 1 | 100 | 0 | 0,5 | 5 | 7 |
| 2 | 97 | 3 | 0,5 | 5 | 11 |
| 3 | 95 | 5 | 0,5 | 5 | 18 |
| 4 | 93 | 7 | 0,5 | 5 | 25 |

что максимуму устойчивости пены в данном случае соответствует низкая пенообразующая способность, а при относительно высокой пенообразующей способности — очень низкая устойчивость пены.

Влияние твердой фазы. На практике часто приходится иметь дело не с двухфазными, а с трехфазными пенами, когда в системе, например в жидких смесях, присутствует также твердая составляющая. Твердая фаза оказывает весьма существенное влияние на пенообразующие свойства и особенно на устойчивость пены.

Многие твердые тонкодисперсные порошки, такие как глина, тальк, карбонат магния, гидраты окисей металлов, оказывают на пену стабилизирующее действие. Другие порошкообразные материалы, например сульфиды, известь, снижают устойчивость пены. Стабилизирующее действие минеральных порошков объясняют механическим упрочнением пленок трехфазной пены.

Многие твердые тонкодисперсные порошки, такие как глина, тальк, карбонат магния, гидраты окисей металлов, оказывают на пену стабилизирующее действие. Другие порошкообразные материалы, например сульфиды, известь, снижают устойчивость пены. Стабилизирующее действие минеральных порошков объясняют механическим упрочнением пленок трехфазной пены.

Считают также, что твердые частицы закупоривают каналы, по которым происходит истечение жидкости в пленках пены.

Влияние твердой фазы на устойчивость пены в большей степени может проявляться при низкой концентрации пенообразователя вследствие адсорбции ПАВ частицами твердого вещества, приводящей к повышению поверхностного натяжения раствора. Разрушению пены в водной среде и растворах связующих способствуют порошкообразные материалы, взаимодействующие с дисперсионной средой и вызывающие отсос жидкости из пленок пены, например ее обезвоживание. К таким материалам относятся гипс, цемент и отдельные его минералогические составляющие — двухкальциевый силикат, трехкальциевые силикат и алюминат и др.

Считается, что стабилизирующим действием могут обладать порошки с размером частиц не более 2—3 мкм. Ряд примесей в песке и добавок в жидкие смеси, например глина, маршаллит, имеют размер частиц меньше указанной величины. Поэтому их присутствие в формовочных смесях повышает устойчивость пены. Подтверждением этого могут служить экспериментальные данные С. С. Жуковского, приведенные в табл. 6 и 7.

Т а б л и ц а 7. Влияние маршаллита в кварцевом песке на устойчивость пены

| | | | | | |
|--|-----|-----|------|-----|------|
| Содержание маршаллита в песке, мас. ч. | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| Расход жидкой композиции *, мас. ч. | 8,0 | 8,0 | 8,0 | 8,5 | 9,5 |
| Устойчивость пены, мин | 9,0 | 9,5 | 13,5 | 16 | 19,5 |

* Состоит из водного раствора жидкого стекла и ПАВ.

На устойчивость пены оказывают влияние не только тонкодисперсные составляющие смеси, но и гранулометрический состав песка. С уменьшением размера зерен песка стабильность пены возрастает.

| | | | | | |
|--|-----|-------|-----|------|-----|
| Средний размер зерен фракции, мм | 0,4 | 0,315 | 0,2 | 0,16 | 0,1 |
| Устойчивость пены, мин | 5 | 7 | 8,5 | 9,5 | 13 |

Расход жидкой композиции в этих опытах составлял 8 мас. ч.

С уменьшением размера зерна наполнителя или с увеличением содержания мелкой фракции в смеси объем образующейся при перемешивании пены снижается.

Самопроизвольное разрушение пены

Пена является нестабильной системой, обладающей избытком свободной энергии. Так как энергия такой системы должна уменьшаться, будет происходить непрерывное разрушение пены до на-

ступления состояния равновесия, при котором вся пена полностью разрушится. Свежевзбитая пена полидисперсна. Она состоит из пузырьков различного размера, изменяющегося в широких пределах. Первоначальная форма пузырьков сферическая.

Установлена определенная зависимость между размером пузырьков и устойчивостью пены [75]. Для каждого пенообразователя при одних и тех же условиях получения пены существует некий диапазон размеров пузырьков, обладающих максимальной устойчивостью, причем этот диапазон сдвинут в сторону пузырьков большего размера, так как для их получения нужно затратить больше энергии, чем для получения крупных пузырьков пены.

Е. И. Савицкая и П. А. Ребиндер, изучавшие стабильность монодисперсных пен, также пришли к выводу, что устойчивость пены возрастает с увеличением ее дисперсности.

В полидисперсной пене самопроизвольно будет протекать процесс коалесценции пузырьков, т. е. слияние двух или нескольких пузырьков в один. Рассмотрим этот процесс на следующем примере [75]. Избыточное давление в двух пузырьках с радиусами r_1 и r_2 , находящихся в жидкой среде, по уравнению Лапласа будет равно

$$\Delta p_1 = 2\sigma/r_1 \text{ и } \Delta p_2 = 2\sigma/r_2. \quad (3)$$

Из уравнения Лапласа следует, что давление в небольших пузырьках с малым радиусом будет больше, чем в крупных пузырьках. После слияния двух пузырьков давление во вновь образовавшемся пузырьке радиусом r_{12}

$$\Delta p_{12} = 2\sigma/r_{12}. \quad (4)$$

Изменение свободной энергии в системе при протекании этих процессов при постоянных давлении и температуре описывается уравнением

$$dF = -SdT - p dV + \sigma dS_{уд}. \quad (5)$$

Подставляя в выражение (5) уравнения (3) и (4) и произведя соответствующие преобразования, получим

$$(\Delta F)_{T,V} = [-(p_{12} - p_{атм})V_{12} + \sigma S_{уд. 12}] - [-(p_1 - p_{атм})V_1 + \sigma S_{уд. 1}] - [-(p_2 - p_{атм})V_2 + \sigma S_{уд. 2}] = 4/3\pi\sigma (r_{12}^2 - r_1^2 - r_2^2).$$

Так как в самопроизвольно протекающих процессах для достижения равновесия свободная энергия должна уменьшаться, т. е. $dF < 0$, то $r_{12}^2 < r_2^2 + r_1^2$. Таким образом, слияние двух пузырьков в один сопровождается совершением полезной работы и системой переходит в равновесное состояние.

Разрушение пены является следствием истечения жидкости и пленок, диффузии газа между пузырьками и разрыва отдельных пленок. В свежобразованных пенах ведущую роль в процессе и разрушения играет истечение жидкости из пленок. Разрыв плено

может происходить с большей скоростью, чем истечение жидкости, что наблюдается при введении в раствор пеногасителей.

Разность давлений в пузырьках разного размера со сферической поверхностью приводит к диффузии газа из пузырьков меньшего размера, где давление более высокое, в более крупные пузырьки, где давление меньше. В процессе диффузии газа меньшие пузырьки уменьшаются, а затем исчезают, а более крупные увеличиваются в размерах, устойчивость их снижается и в конце концов пена разрушается.

Из уравнения Лапласа и известного закона постоянства произведения давления газа на его объем выведено уравнение состояния пены [99]

$$3p_{\text{атм}} \Delta V + 2\sigma \Delta S = 0, \quad (6)$$

где ΔV и ΔS — изменение соответственно объема пузырьков и поверхности пленки жидкости. Поскольку атмосферное давление $p_{\text{атм}}$ и σ жидкости имеют только положительное значение, уравнение (6) будет равно нулю при условии, что ΔV и ΔS будут иметь противоположные знаки. Например, если слияние пузырьков сопровождается уменьшением поверхности раздела ΔS , то объем воздуха в образовавшемся пузырьке должен увеличиться ($\Delta V > 0$) и наоборот.

Уравнение пены справедливо для пузырька пены, расположенного на поверхности, и неприемлемо для пузырьков, находящихся в объеме пены на глубине h . В этом случае следует рассматривать общее давление на пузырек $p_{\text{общ}}$, учитывающее кроме атмосферного давления также гидростатическое давление столба пены $\rho_{\text{п}}gh$ или столба жидкой смеси $\rho_{\text{см}}gh$, состоящей из отдельных песчинок, разобщенных пузырьками пены:

$$p_{\text{общ}} = p_{\text{атм}} + \rho_{\text{см}}gh.$$

В приведенных произведениях: $\rho_{\text{п}}$ — плотность пены; $\rho_{\text{см}}$ — плотность жидкой смеси; g — ускорение свободного падения.

Разрушение столба пены начинается со стороны открытой поверхности и происходит равномерно. Установлено, что устойчивость столба пены прямо пропорциональна его высоте. Межпленочная жидкость, стекающая при разрушении верхних слоев пены, подпитывает нижние слои, несколько повышая их устойчивость. То же самое явление наблюдается при разрушении пены в массе жидкой смеси. В данном случае крайне важно, чтобы пена разрушалась более или менее равномерно в объеме смеси. А это, очевидно, возможно при использовании пенообразователей, дающих малоустойчивую, быстро разрушающуюся пену.

Регулирование устойчивости пены

Возможность регулирования устойчивости пены в широких пределах в зависимости от производственной необходимости имеет чрезвычайно большое значение для практики применения ЖСС.

Устойчивость пены в основном определяет два важных технологических свойства ЖСС — их живучесть и газопроницаемость. Наши и другие исследования показали, что устойчивостью пены можно управлять с помощью пеногасителей.

Действие пеногасителей в растворах ПАВ [82] сводится или к полному вытеснению ими с поверхности пленки основного пенообразователя, вследствие чего пена будет быстро разрушаться, или к изменению этого слоя, приводящему к уменьшению первоначальной устойчивости пены. В последнем случае снижение стабильности пены является следствием понижения поверхностной вязкости и повышения скорости вытекания жидкости из пленки пены. Для вытеснения с поверхностного слоя одного ПАВ другим необходимо, чтобы это второе вещество, в данном случае пеногаситель, обладало более высокой поверхностной активностью по сравнению с первым, основным ПАВ. Другими словами, поверхностное натяжение дополнительно вводимого ПАВ должно быть ниже поверхностного натяжения основного пенообразователя.

Очевидно, что с помощью пеногасителей можно лишь снизить устойчивость пены, в то время как на практике довольно часто возникает и обратная задача — стабилизация пены, когда первоначальная ее устойчивость оказывается недостаточной. Решается

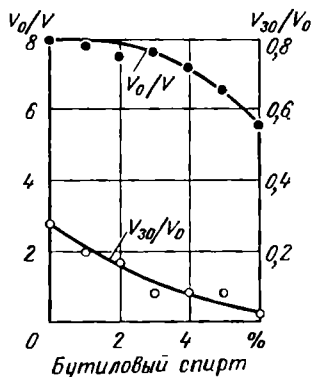


Рис. 22. Влияние добавки бутилового спирта в контакт Петрова на пенообразующую способность V_0/V и устойчивость пены V_{30}/V_0

Таблица 8. Поверхностное натяжение пенообразователей и регуляторов пены

| ПАВ | σ_{min} , эрг/см ² | |
|-----------------|--------------------------------------|------------------------|
| | Водный раствор | Раствор жидкого стекла |
| ДС-РАС | 30,4 | 35,64 |
| Контакт Петрова | 33,3 | 36,7 |
| Бутиловый спирт | 29,8 | — |
| Керосин | 26,0 | — |
| НЧК | — | 34,18 |
| Мылонафт | 32,48 | 35,0 |

эта вторая задача аналогично первой путем выбора стабилизаторов пены, имеющих меньшее поверхностное натяжение по сравнению с основным пенообразователем.

Описанный способ регулирования устойчивости пены за счет использования ПАВ с различной поверхностной активностью называют «адсорбционным».

В качестве пеногасителей применяют различные спирты — бутиловый, амиловый, октиловый; смеси высших спиртов; сложные

эфирь и др. По нашим данным, для снижения устойчивости пены в жидких смесях можно пользоваться бутиловым и амиловым спиртами, керосином. Пеногасящее действие последнего объясняется его способностью легко растекаться по поверхности жидкой фазы с образованием нерастворимых пленок, уменьшающих устойчивость пены.

Для стабилизации пены в смесях с контактом Петрова применяют мылонафт.

Значения поверхностного натяжения пенообразователей ДС-РАС и контакта Петрова в водных растворах и растворах жидкого стекла, а также некоторых пеногасителей и стабилизаторов приведены в табл. 8.

На рис. 22 показано влияние пеногасителя — бутилового спирта на устойчивость пены контакта Петрова в водной среде. Бутиловый спирт в сильной степени снижает устойчивость пены, несколько уменьшая также и пенообразующую способность. Он имеет более низкое поверхностное натяжение, чем контакт Петрова (см. табл. 8).

Влияние керосина на устойчивость пены в водных растворах ДС-РАС показано на рис. 23.

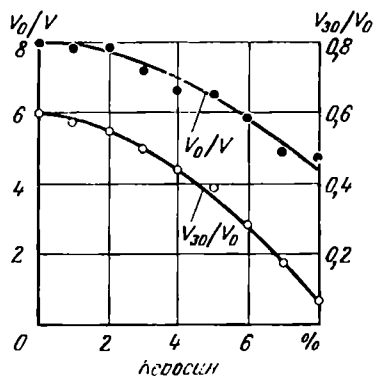


Рис. 23. Влияние добавки керосина в ДС-РАС на пенообразующую способность и устойчивость пены

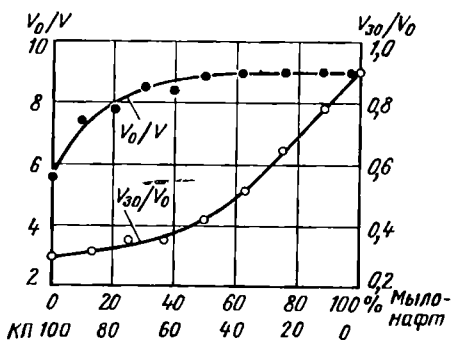


Рис. 24. Изменение пенообразующей способности и устойчивости пены от состава комплексного пенообразователя

Бутиловый спирт и керосин практически не растворяются в жидкой фазе, образующей пену. Поэтому, как справедливо отмечается в работах Киевского политехнического института (КПИ), следует отдавать предпочтение веществам, растворимым в жидких компонентах смеси. Примером такого вещества для смесей на жидком стекле с ДС-РАС является НЧК, с помощью которого можно плавно изменять устойчивость пены без заметного снижения пенообразующей способности. Более низкое поверхностное натяжение НЧК ($34,18 \text{ эрг/см}^2$) по сравнению с ДС-РАС ($35,64 \text{ эрг/см}^2$) и мало-

устойчивая пена в растворах жидкого стекла (менее 20 с) свидетельствуют о его пеногасящем действии.

Стабилизирующее действие мылонафта на устойчивость пены в растворах контакта Петрова показано на рис. 24. Мылонафт, повышая стабильность пены, одновременно увеличивает и пенообразующую способность контакта Петрова.

Во всех приведенных примерах регулирования устойчивости пены принцип адсорбционного замещения ПАВ очевиден. Этот принцип имеет общий характер, и следовательно, в качестве регуляторов пены можно применять широкую номенклатуру ПАВ с учетом указанного соотношения поверхностного натяжения основного пенообразователя и регуляторов пены. Для повышения устойчивости пены необходимо выбирать регулятор с более стабильной, а для снижения — с менее устойчивой пеной, чем у основного вещества.

Одним из возможных способов повышения устойчивости пены в контакте Петрова и ДС-РАС является частичное извлечение из него минеральных масел, играющих роль пеногасителей, что дает возможность применять в составе смесей как керосиновый, так и газойлевый контакт Петрова без стабилизаторов. Этот способ впервые был предложен Уралмашзаводом и с успехом применяется на практике. Способ состоит в том, что контакт Петрова, разведенный в определенном соотношении водой, выдерживают до всплывания масел, которые затем удаляют.

Критерии выбора ПАВ для приготовления ЖСС

Анализируя связь между поведением ПАВ в растворах связующих и в составах ЖСС по данным табл. I—IV (см. приложение), можно констатировать удовлетворительное соответствие между пенообразующей способностью ПАВ и текучестью жидких смесей. Как правило, чем выше пенообразующая способность растворов, тем лучше текучесть смесей при прочих равных условиях. Вещества, дающие низкую устойчивость пены, или не переводят смесь в жидкое состояние, или не придают смесям хорошей подвижности. Так, мылонафт и контакт Петрова оказались непригодными для получения жидких смесей с лигносульфонатами СДБ из-за очень низкой пенообразующей способности в растворах СДБ. Причиной этого является плохая растворимость мылонафта в лигносульфонатах и, по-видимому, химическое взаимодействие с ними контакта Петрова.

С некоторым допущением можно говорить также о наличии зависимости между устойчивостью пены в смесях и растворах связующих. Однако здесь необходимо считаться с тем, что на стабильность пены большое влияние могут оказывать компоненты смеси — отвердители и различные добавки, способные вступать с жидкой фазой в химическое или физическое взаимодействие. Так в смесях с синтетическими смолами кислотные катализаторы или фурило

вый спирт являются пеногасителями, снижающими устойчивость пены и в некоторой степени пенообразующую способность.

Можно также утверждать, что полученные нами данные по пенообразующей способности и устойчивости пены в растворах связующих, а также выявленные при этом зависимости достаточно хорошо согласуются с известными закономерностями поведения ПАВ в водных растворах и подчиняются общим физико-химическим законам.

Наблюдавшееся в отдельных случаях некоторое отклонение от известных закономерностей можно объяснить тем, что нами были выбраны не чистые, индивидуальные ПАВ, а технические продукты, представлявшие собой в большинстве случаев смесь нескольких гомологов и содержащие различные примеси, которые не могут не оказывать влияния на процессы пенообразования и стабильность пен. Бесспорно также и то, что именно свойства ПАВ в виде технических продуктов представляют особый интерес, так как они наиболее доступны для использования в составе жидких смесей.

По полученным нами данным можно сделать вывод, что ПАВ, способные переводить смеси в жидкое состояние и придавать им хорошую подвижность, должны иметь следующие величины пенообразующей способности (не ниже): 2,5 — для смесей на жидком стекле (рис. 12, а, б; I, II); 2 — для смесей с СДБ и синтетическими смолами (рис. V, VI и IX—XI); 6 — для цементных (водных) смесей (рис. XII, XIII). В тех случаях, когда пенообразующая способность ПАВ ниже указанных величин, смеси не разжижаются или текут очень плохо. К таким ПАВ относятся: катапин К и альфа-пол-8 в растворах жидкого стекла (рис. XIV) и др.

Анализ характера зависимости устойчивости пены от концентрации ПАВ и технологических свойств полученных с этими веществами ЖСС приводит к существенно важному выводу: все вещества, переводящие смесь в подвижное состояние и обеспечивающие им необходимый уровень газопроницаемости, имеют заметно выраженную экстремальную зависимость устойчивости пены от концентрации. В этом легко убедиться, рассматривая соответствующие кривые: для ДС-РАС и контакта Петрова в растворах жидкого стекла (рис. 12, а, б) и свойства смесей 3 и 5 в табл. I (приложение); вещества «Прогресс» и ДС-РАС в растворах СДБ (рис. V, VI) и свойства смесей 1 и 2 в табл. II (приложение); сульфоната, ДС-РАС и контакта Петрова в растворах смолы (рис. IX—XI) и свойства смесей 1, 3 и 5 в табл. III; ДС-РАС и контакта Петрова в водных растворах (рис. XII, XIII) и свойства смесей 3 и 5 в табл. IV приложения.

Для остальных ПАВ, жидкие смеси с которыми имеют неудовлетворительную газопроницаемость, отмечается постепенное увеличение устойчивости пены с концентрацией ПАВ. При этом максимальная устойчивость достигается при более высоких концентрациях, чем в предыдущей группе ПАВ, и в дальнейшем почти не изменяется.

Полученные нами экстремальные зависимости устойчивости пены от концентрации для ПАВ, обеспечивающих жидким смесям необходимые технологические свойства (ДС-РАС, контакт Петрова, вещество «Прогресс»), оказались несколько неожиданными. Как известно, подобные зависимости присущи низкомолекулярным ПАВ, не склонным к мицеллообразованию, в то время как все три названных вещества относятся к среднемолекулярным ПАВ, характеризующимся определенным значением (ККМ)₁. Для таких ПАВ наблюдается непрерывный рост устойчивости пены с концентрацией до определенного значения. Это кажущееся несоответствие между природой и свойствами ПАВ можно объяснить следующим образом.

Описанные нами закономерности изменения устойчивости пены в зависимости от концентрации установлены и справедливы для относительно чистых и однородных по составу ПАВ. Большинство из выбранных нами веществ представляет собой смесь низших и средних гомологов ПАВ, на что указывает, в частности, большой диапазон изменений (для одних и тех же веществ) длины углеводородного радикала (см. табл. 2). Кроме того, некоторые пенообразователи содержат много различных примесей, например минеральных масел. С повышением концентрации в растворе такого разнородного по составу вещества средние его гомологи после достижения ККМ будут сосредотачиваться в виде мицелл, не оказывая влияния на устойчивость пены, так как вследствие симметричного строения они не могут адсорбироваться на поверхности раздела [16]. В то же время низшие гомологи пенообразователя должны накапливаться в молекулярной форме в объеме раствора и соответственно в поверхностном слое. Влияние их на свойства адсорбционного слоя, в частности на снижение его прочности, будет возрастать и, следовательно, устойчивость пены будет снижаться. Это соответствует также представлениям, изложенным в работах Киевского политехнического института. Одновременно доля примесей, например минеральных масел, в адсорбционном слое будет увеличиваться, что приведет к еще большему снижению устойчивости пены.

Ранее отмечалось, что ПАВ, пригодные для получения ЖСС, наряду с высокой пенообразующей способностью должны давать также умеренную устойчивость пены. В то же время из рассмотрения свойств ПАВ становится ясно, что лишь очень немногие вещества могут одновременно удовлетворять этим двум требованиям. Известно, что низкомолекулярные ПАВ, давая малоустойчивую пену, являются слабыми пенообразователями, в то время как средне- или высокомолекулярные вещества с хорошей пенообразующей способностью дают, как правило, высокостабильную пену.

Отсюда можно сделать вывод, что для приготовления ЖСС не могут быть рекомендованы в самостоятельном виде ни низшие, ни средние, ни высшие гомологи пенообразователей. Подавляющее большинство выпускаемых промышленностью моющих, мылообразных веществ обладает высокой пенообразующей способностью

и имеет очень стабильную, не поддающуюся регулированию устойчивость пены.

Таким образом, мы приходим к принципиально важному заключению: получение пенообразователей с оптимальными свойствами должно базироваться на сочетании, по крайней мере, двух веществ, выбираемых из числа низших и средних гомологов ПАВ. Первое будет обеспечивать умеренную устойчивость пены, а второе — высокую пенообразующую способность. Преимущество такого сочетания также в том, что, изменяя соотношения между этими двумя группами поверхностно-активных веществ, можно будет в необходимых пределах регулировать устойчивость пены.

Что касается химического состава и молекулярной структуры пенообразователей, то для приготовления жидких смесей особый интерес представляет класс анионактивных ПАВ, имеющих наибольшую пенообразующую способность. Среди этого класса веществ лучших результатов, по нашему мнению, следует ожидать от группы алкиларилсульфонатов, затем от алкилсульфатов и алкилсульфонатов.

Рассматривая молекулярное строение интересующих нас ПАВ, можно прийти к выводу, что в качестве полярной группы они должны содержать сульфогруппу.

Сформулировать требования к строению углеводородного радикала для однородного по составу ПАВ не представляется возможным. В самом деле, для получения сравнительно малоустойчивой пены необходим относительно короткий радикал, а для повышенной пенообразующей способности нужно иметь какую-то среднюю, различную для каждого гомологического ряда длину алкильного радикала. Поскольку мы пришли к выводу, что необходимо пользоваться смесью низших и средних гомологов пенообразователей, ориентировочно можно указать, что длина углеводородного радикала, характеризуемого количеством содержащихся в нем атомов углерода, в такой смеси ПАВ должна находиться в пределах от 6—8 до 12—16, а в отдельных случаях и до 20 атомов углерода. При оценке влияния длины углеводородного радикала алкиларилсульфонатов на пенообразующие свойства, и особенно на устойчивость пены, необходимо иметь в виду его строение, в частности разветвленность, которая должна быть умеренной, и количество полярных гидрофильных групп в молекуле ПАВ. При повышении гидрофильности полярной группы в случае достаточно длинного углеводородного радикала улучшается растворимость ПАВ и снижается устойчивость пены.

4. АДСОРБЦИЯ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ФАЗ В СОСТАВАХ ЖСС

Поверхностно-активные вещества могут адсорбироваться как на поверхности жидкой фазы, так и на поверхности твердых частиц наполнителя и отвердителя в составах ЖСС.

Рассмотрим адсорбцию двух наиболее часто применяющихся при приготовлении жидких смесей пенообразователей: ДС-РАС и контакта Петрова (газойлевого) — на поверхности твердых компонентов, входящих в состав ЖСС с различными связующими. К таким компонентам относятся наполнитель и отвердители — феррохромовый шлак, алюминатный спек и цемент.

Адсорбционную способность твердых фаз оценивали по уменьшению в растворе поверхностно-активного вещества до и после адсорбции путем измерения поверхностного натяжения.

На дистиллированной воде готовили растворы ДС-РАС и контакта Петрова (газойлевого, без нейтрализации) различной концентрации и измеряли их поверхностное натяжение. По полученным данным строили кривую $\sigma = f(C)$ и по ней выбирали концентрацию раствора ПАВ значительно меньше предельной (рис. 25, а, б); для ДС-РАС брали 0,3%, для контакта Петрова — 0,2%. Раствор ПАВ заливали в колбу емкостью 100 мл. Туда же засыпали изучавшийся порошкообразный материал в количестве 25 г.

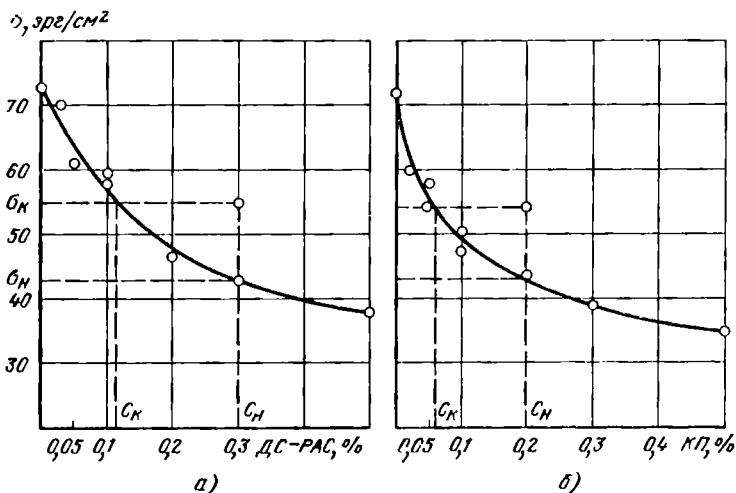


Рис. 25. График для определения адсорбции ПАВ на поверхности твердых фаз ЖСС:

а — водный раствор ДС-РАС; б — водный раствор контакта Петрова (газойлевого)

Колбу заполняли раствором до пробки для устранения пенообразования при перемешивании. Содержание колбы периодически взбалтывали в течение 2 ч. После этого колбу оставляли в покое до полного осаждения порошкообразного материала. Затем раствор фильтровали и повторно измеряли его поверхностное натяжение σ . Далее, пользуясь исходными и конечными значениями σ по изотермам поверхностного натяжения (рис. 25) определяли уменьшение концентрации поверхностно-активного вещества ($C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}$). При наличии адсорбции твердой фазой концентра-

ция ПАВ в растворе снижается и конечное значение σ возрастает. Если адсорбция отсутствует, σ раствора до опыта и после него не изменяется.

Величину адсорбции Γ (г/см²) рассчитывали по формуле

$$\Gamma = \frac{V(C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}})}{m_{\text{Суд}} \cdot 100},$$

где V — объем раствора, мл; $C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}$ — уменьшение концентрации ПАВ; m — масса навески, г; $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность материала, см²/г.

Здесь количество адсорбированного ПАВ (ДС-РАС и КП) и их концентрация дается в расчете на товарный продукт, содержащий около 45—50% активного вещества.

При определении адсорбции ПАВ на поверхности наполнителя для повышения чувствительности метода вместо обычного кварцевого песка был взят чистый, сильно измельченный кварц с удельной поверхностью 8310 см²/г, исходя из предположения, что удельная адсорбция на поверхности кварцевого песка и чистого кварца одинакова. Удельную поверхность изучавшихся твердых фаз смесей измеряли методом фильтрации воздуха.

Как видно из табл. 9, величина адсорбции ДС-РАС и контакта Петрова на наполнителе — кварце в несколько раз меньше, чем на отвердителях — шлаке, спеке и на портландцементе.

Зная адсорбцию ПАВ на поверхности твердых фаз и величину предельной адсорбции вещества для раствора связующего, можно ориентировочно определить то количество ПАВ, которое необходимо ввести в смесь для перевода ее в жидкое состояние.

Суммарный расход поверхностно-активного вещества должен учитывать не только его адсорбцию на твердых фазах смеси, но и также на поверхности пены.

Т а б л и ц а 9. Адсорбция ДС-РАС и контакта Петрова (газоyleвого) на поверхности твердых фаз

| Материал | ПАВ | $\sigma_{\text{исх}}$ | $\sigma_{\text{кон}}$ | $C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}$ | V , мл | $S_{\text{уд}} m$ | Γ , г/см ² |
|---|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------|----------|-------------------|------------------------------|
| Феррохромовый шлак ($S_{\text{уд}} = 2530$ см ² /г) | ДС-РАС | 43,4 | 54,30 | 0,17 | 121 | 63 250 | $3,25 \cdot 10^{-6}$ |
| | Контакт Петрова | 44,54 | 51,96 | 0,13 | 128 | 63 250 | $2,53 \cdot 10^{-6}$ |
| Алюминатный спек ($S_{\text{уд}} = 3050$ см ² /г) | ДС-РАС | 43,4 | 59,0 | 0,22 | 118 | 76 250 | $3,40 \cdot 10^{-6}$ |
| | Контакт Петрова | 44,54 | 51,90 | 0,13 | 123 | 76 250 | $2,1 \cdot 10^{-6}$ |
| Портландцемент ($S_{\text{уд}} = 3330$ см ² /г) | ДС-РАС | 45,4 | 55,0 | 0,14 | 120 | 83 250 | $2,02 \cdot 10^{-6}$ |
| | Контакт Петрова | 49,26 | 55,06 | 0,05 | 115 | 83 250 | $0,69 \cdot 10^{-6}$ |
| Молотый кварц ($S_{\text{уд}} = 8310$ см ² /г) | ДС-РАС | 43,4 | 57,90 | 0,21 | 115 | 207 750 | $1,16 \cdot 10^{-6}$ |
| | Контакт Петрова | 44,54 | 58,36 | 0,16 | 116 | 207 750 | $0,89 \cdot 10^{-6}$ |

Для того чтобы определить поверхность пены в жидкой смеси S_n , по данным С. С. Жуковского, необходимо сделать два допущения. Первое допущение касается формы пузырька, которая в условиях ограниченного количества жидкой фазы близка к додекаэдрической; второе допущение относится к общему объему пены в жидкой смеси, который можно принять равным 50% от объема смеси. Расчет ведется на 100 г наполнителя:

$$S_n = \frac{V_n}{V_0} S_0,$$

где V_n — общий объем пены, см³; V_0 — объем пузырька, равный 0,17D; S_0 — внутренняя площадь пузырька, равная $1,59D^2$, где D — диагональ додекаэдра, равная диаметру пузырька; средний диаметр пузырька для применяемого в составе смесей пенообразователя составляет около 0,019 см

$$V_n = \frac{100 (\rho_{\text{песка}} - \rho_{\text{смеси}})}{\rho_{\text{песка}} \rho_{\text{смеси}}} = 36 \text{ см}^3;$$

$$S_n = \frac{36}{0,17D^3} 1,59D^2 = \frac{336}{D}.$$

Точность определения общего количества поверхностно-активного пенообразующего вещества, адсорбируемого твердой и жидкой фазами, в значительной степени будет зависеть от точности измерения удельной поверхности наполнителя и порошкообразного отвердителя. Так, удельная поверхность кварцевого песка К020, измеренная методом фильтрации воздуха, составляет около 150 см²/г, а при определении методом низкотемпературной сорбции азота 4500 см²/г.

Определим общий расход ДС-РАС для приготовления жидкой смеси на основе жидкого стекла с 5% феррохромового шлака. Суммарная адсорбция ПАВ будет состоять из адсорбции на поверхности песка, феррохромового шлака и пены:

$$G_{\text{общ}} = G_{\text{и}} S_{\text{уд.и}} + G_{\text{от}} S_{\text{уд.от}} + G_{\infty} S_n.$$

Предельная адсорбция ДС-РАС для водных растворов жидкого стекла (G_{∞}), по нашим данным, равна $20,8 \cdot 10^{-8}$ г/см² в расчете на сульфосоли. Удельная поверхность песка принята нами равной 150 см²/г (при измерении методом фильтрации воздуха).

Общий расход ДС-РАС на 100 г сухих компонентов смеси в пересчете на поставляемый продукт составит

$$G_{\text{общ}} = 1,16 \cdot 10^{-6} \cdot 150 \cdot 95 + 3,25 \cdot 10^{-6} \cdot 2530 \cdot 5 + \\ + 20,8 \cdot 10^{-8} \frac{336}{0,019} 2 = 0,0165 + 0,041 + 0,0074 \approx 0,065 \text{ г/100 г.}$$

Расчетный расход ДС-РАС оказался несколько заниженным, но он весьма близок к реальному — 0,1—0,12% от массы сухих компонентов.

Из расчетных данных видно, что расход ПАВ в основном определяется величиной его адсорбции на поверхностях твердых фаз. По нашим данным, адсорбция контакта Петрова на поверхности отвердителей и кварца (табл. 9) несколько ниже, чем ДС-РАС; казалось бы, что его потребность для перевода смеси в подвижное состояние должна быть соответственно меньше. На самом деле расход контакта Петрова в смесях, с учетом его нейтрализации, в 2—3 раза больше, чем расход ДС-РАС. Повышенный расход контакта Петрова для придания смеси необходимой подвижности можно объяснить тем, что в нем содержится сравнительно большое количество масел, являющихся пеногасителями.

Напомним, что содержание масел в контакте Петрова керосиновом достигает 3%, в газойлевом 10%, в то время как в ДС-РАС масел — не более 1%.

5. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕКУЧЕСТИ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ

Сухой кварцевый песок, состоящий из крупных однородных зерен, сам по себе обладает высокой текучестью или сыпучестью. Текучесть такой системы будет определяться силами трения между отдельными зернами песка или коэффициентом внутреннего трения. При неоднородном зерновом составе и неправильной форме зерен на сыпучесть сухой песчаной смеси существенное влияние будет оказывать шероховатость и угловатость зерен, так называемое зубообразное зацепление отдельных частиц смеси при контакте друг с другом.

Чистый кварц SiO_2 легко смачивается водой, так как на его поверхности находятся ионы Si—O—Si со свободными валентностями. В результате ионного взаимодействия дипольные молекулы воды прикрепляются к поверхности кварца, образуя на поверхности зерен водную оболочку. Так как при хранении и применении кварцевый песок подвергается воздействию влаги, поверхность его зерен может быть в той или иной степени гидрофилизирована. Толщина образующейся водной пленки по сравнению с размерами зерен очень мала и, по данным Б. В. Дерягина, составляет около $5 \cdot 10^{-6}$ см. Естественно, что водная пленка такой толщины не может сгладить влияние шероховатости зерен на текучесть смеси. Более того, из-за действия сил поверхностного натяжения образовавшиеся пленки будут увеличивать силы сцепления между твердыми частицами в точках их контакта, что приведет к ухудшению текучести. По мере увеличения водной фазы в системе силы поверхностного натяжения могут получать дальнейшее развитие за счет возрастания поверхности соприкосновения между водными оболочками нескольких зерен, оказывая препятствия перемещению зерен относительно друг друга. И лишь при значительном оводне-

нии смеси, по мере ее приближения к двухфазной системе песок — вода, текучесть начинает повышаться. Введение в трехфазную систему песок — водный раствор связующего (или вода) — воздух поверхностно-активных веществ существенным образом изменяет ее физические свойства.

Дифильные молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности раздела раствор — воздух, ориентируясь своей активной полярной группой в воду, а углеводородной частью — в воздух, тем самым в сильной степени снижая поверхностное натяжение раствора. Наряду с этим ПАВ адсорбируются также на твердых поверхностях раздела, придавая им гидрофобизирующие свойства. Более того, одно и то же ПАВ может оказывать как то, так и другое действие в зависимости от его концентрации и условий применения.

Изучение адсорбции ПАВ на поверхности твердых фаз (см. табл. 9) показало, что практически все порошкообразные компоненты смеси адсорбируют и ДС-РАС, и контакт Петрова, причем суммарная величина адсорбции на твердых фазах гораздо больше адсорбции на поверхности вспененной жидкой фазы. Если исходить из того, что поверхность кварца покрыта водной пленкой, молекулы анионоактивных ПАВ при адсорбции будут ориентироваться полярными группами в сторону оводненной твердой поверхности, а углеводородными радикалами — наружу. Песчаная основа смеси будет в определенной степени гидрофобизироваться, что не может способствовать улучшению текучести смеси.

С увеличением в смеси ПАВ процесс адсорбции на поверхности песчаных зерен может продолжаться и после насыщения адсорбционного слоя, вследствие чего возможно образование второго слоя молекул ПАВ, внешняя граница которого будет состоять из полярных групп молекул, обуславливающих гидрофилизацию поверхности (рис. 26, а), и образование вокруг твердой частицы водной пленки, что должно способствовать улучшению текучести.

Известно, что поверхность кварца заряжена электроотрицательно и если условия для образования водной пленки на поверхности зерен отсутствуют, адсорбция на них анионоактивных ПАВ происходит по-иному. Заряженные отрицательно гидрофильные группы анионоактивных ПАВ будут отталкиваться от электроотрицательной поверхности кварца (ориентируясь так, как показано на рис. 26, б), гидрофилизуя поверхность кварцевых зерен.

В то же время адсорбция ПАВ на поверхности раздела жидкость—воздух, снижая поверхностное натяжение раствора, приведет к существенному уменьшению сил связи между твердыми частицами, разделенными водными пленками. Текучесть смеси при этом будет улучшаться. О повышении текучести при низком содержании ПАВ можно судить по начальному ходу кривой l и снижению пластической прочности смеси P_m (см. рис. 14). Улучшение текучести объясняется снижением поверхностного натяжения жидкой составляющей и межфазного натяжения на границе

песок — жидкость, приводящих к ослаблению действия капиллярных сил в соответствии с формулой $p = \frac{2\sigma}{r}$.

Одновременно резкое снижение поверхностного натяжения жидкой фазы приводит к частичному образованию пены и воздухововлечению в смесь при ее приготовлении. Поэтому для пенообразующих ПАВ текучесть будет улучшаться также за счет дополнительного воздухововлечения. В данном случае речь идет о повышении текучести обычных пластично-вязких формовочных смесей при малом содержании ПАВ.

По мере повышения содержания пенообразователя и развития в смеси процессов пенообразования, о чем свидетельствует возрастание пористости, подвижность смеси быстро увеличивается и при

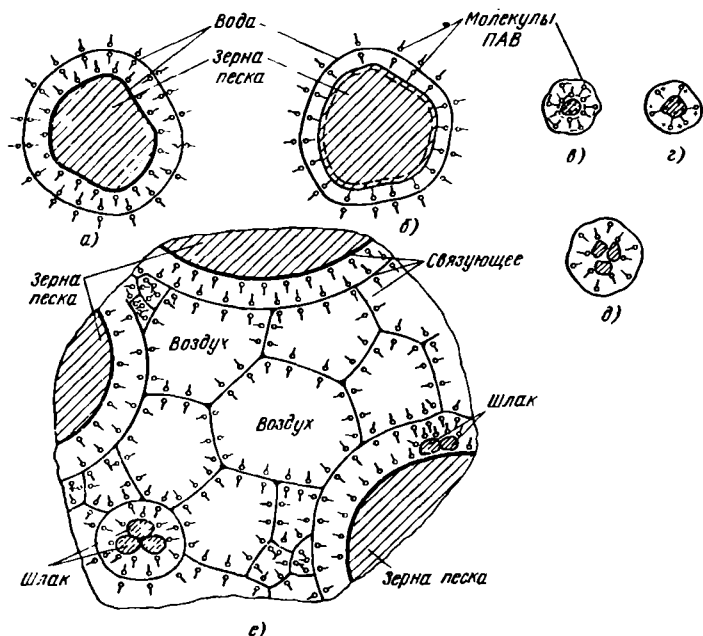


Рис. 26. Схема ориентации молекул ПАВ вокруг зерен песка (а, б), частиц шлака (в, г, д) и в жидкой смеси (е):

а, б — аниоактивные ПАВ (а — зерно покрыто пленкой воды; б — пленка воды отсутствует); в — аниоактивное ПАВ; г — катиоактивное ПАВ; д — аниоактивное ПАВ; е — ориентация аниоактивного ПАВ в ЖСС

необходимом количестве ПАВ наступает качественный и количественный скачок всех ее свойств. Из тех же данных (см. рис. 14) видно, что текучесть смеси тем выше, чем больше объем воздухововлечения, характеризуемый величиной остаточной пористости.

Образование пены в объеме смеси за счет вовлечения в нее большого количества пузырьков воздуха оказывает примерно такое же влияние на текучесть, как и увеличение общего количества жидкой

фазы в системе. Возникшие при перемешивании смеси пузырьки пены располагаются между зернами псска (рис. 26, *е*), разобщают их, снижая тем самым трение между песчинками и сводя до минимума влияние шероховатости и «зубообразного» зацепления и облегчая скольжение песчинок относительно друг друга. Когда пространство между зернами заполнится пузырьками пены, смесь становится жидкой, подвижной. Структура жидкой смеси сразу после приготовления показана на рис. 27.

Мы рассмотрели механизм формирования текучести смеси с одним кварцевым песком без отвердителя. По своим свойствам и характеру адсорбции отвердителя, в данном случае двухкальциевый силикат, существенно отличается от кварцевого песка.

Принято считать, что частицы портландцемента, состоящие из кальцийсодержащих минеральных фаз ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и др.), заряжены электроположительно. По аналогии можно предположить, что и частицы отвердителя жидкостекольных смесей, содержащего в основном $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, также заряжены положительно. Кроме того, от двухкальциевого силиката в водной среде могут отщепляться положительно заряженные ионы кальция

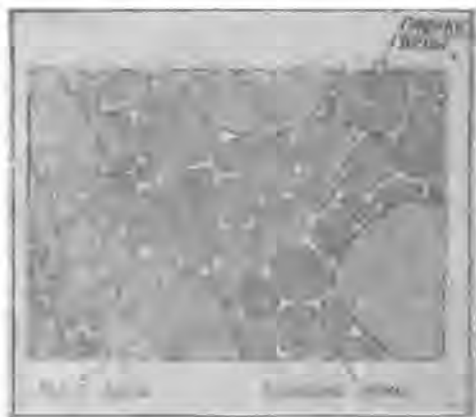


Рис. 27. Схема структуры жидкой смеси после приготовления (в увеличенном виде)

и адсорбироваться на электроотрицательной поверхности кварца, изменяя ее заряд. Поэтому анионноактивные вещества своей отрицательно заряженной полярной группой будут притягиваться к электроположительным частицам отвердителя, гидрофобизируя их поверхность (рис. 26, *в*). Вследствие этого частицы могут слипаться.

Здесь также возможно образование двойного адсорбционного слоя вокруг одной или группы частиц, придающего им гидрофилизующее свойство (рис. 26, *д*). Однако, по нашему мнению, независимо от того, гидрофилизированы или гидрофобизованы частицы твердой фазы смеси, решающее влияние на перевод последней в подвижное состояние оказывает процесс пенообразования. Естественно, что гидрофилизация частиц должна улучшать текучесть и исключать их агрегирование. В этом смысле с целью гидрофилизации частиц двухкальциевого силиката, казалось бы, более выгодно применять катионноактивные ПАВ, которые будут ориентироваться полярными группами наружу

(рис. 26, а) однако из-за низкой пенообразующей способности они не дают возможности получить жидкую смесь с удовлетворительной текучестью.

Гидрофобизирующее действие анионоактивных ПАВ должно быть более ярко выражено в цементных смесях, где содержание вяжущего (портландцемента) и его удельная поверхность значительно выше, чем отвердителя в составе жидкостекольных смесей. Тем не менее анионоактивные ПАВ (ДС-РАС и контакт Петрова) легко переводят цементные смеси в жидкое состояние благодаря своей высокой пенообразующей способности. Для цементных смесей, вероятно, более перспективно применение неионогенных пенообразующих ПАВ, молекулы которых неспособны к диссоциации и образованию заряженных частиц. Возможно также использование неионогенных ПАВ совместно с ионогенными. Адсорбция неионогенных ПАВ из водных растворов превращает гидрофобные поверхности в гидрофильные.

Применение в составе цементных смесей типичного представителя гидрофилизующих добавок — лигносульфонатов СДБ вызывает оводнение поверхности частиц цемента и наполнителя, а также пептизацию цементной составляющей смеси. Поверхность твердых частиц оказывается покрытой адсорбционной гидратной оболочкой, тем не менее смесь не приобретает при этом хорошей подвижности. Она появляется лишь в тех случаях, когда в системе тем или иным способом создаются благоприятные условия для пенообразования. Следовательно, образование адсорбционных гидратных слоев в наших системах — в смесях с низкой общей влажностью — не может оказать ощутимого влияния на перевод смесей в подвижное состояние. Все это еще раз убедительно свидетельствует о том, что для перевода формовочных смесей в жидкое состояние необходимо применять ПАВ с высокой пенообразующей способностью, вызывающее в процессе перемешивания смеси интенсивное воздухововлечение.

Пригодность необходимых для самозатвердевания жидких смесей реагентов определяется физико-химическими условиями их взаимодействия со связующими и свойствами затвердевших смесей. Отвердитель должен удовлетворять следующим требованиям:

1) химическое взаимодействие между отвердителем и связующим должно сопровождаться наличием контролируемого индукционного периода, в течение которого может идти образование новой фазы и ее накопление в системе до возникновения структурообразующего каркаса. В течение индукционного периода смесь сохраняет подвижность (при достаточной устойчивости пены), и с ней можно производить различные технологические операции: заливку в стержневые ящики или формы, простановку каркасов, доливку смесей и пр.;

2) необходимая скорость затвердевания и достаточная величина прочности смеси. Исходя из условий производства, можно ориентировочно считать, что время затвердевания композиции связующее — отвердитель должно быть не менее 5—7 мин и не более $1\frac{1}{2}$ ч, допуская, что скорость твердения композиции и самой жидкой смеси примерно одинаковы;

3) твердение смеси должно идти равномерно по всему объему. Правда, в некоторых случаях объемное твердение не обязательно. Поверхностного твердения бывает вполне достаточно, если при этом формируется высокопрочный слой смеси, хорошо сопротивляющийся механическим нагрузкам и ферростатическому давлению. В качестве примера можно сослаться на уже упоминавшееся отверждение жидких смесей в горячей оснастке. Больше того, высокая прочность образующегося слоя позволяет получать стержни и формы в виде оболочек, снижающих расход формовочных материалов и улучшающих газовый режим при заливке форм металлом;

4) отсутствие токсичности и доступность отвердителя.

Переходя к системе связующее — отвердитель, можно представить несколько случаев химического взаимодействия компонентов, находящихся в различном физическом состоянии: жидкое связующее — твердый реагент; жидкое связующее — жидкий

реагент; твердое связующее — жидкий реагент; твердое связующее — твердый реагент.

Все перечисленные сочетания реагирующих веществ могут быть отнесены или к гомогенным системам, в которых химические реакции идут в объеме одной фазы, или к гетерогенным системам, где химическое взаимодействие протекает на поверхностях раздела нескольких фаз. Типичным примером гомогенных реакций являются процессы полимеризации и поликонденсации высокомолекулярных органических веществ в присутствии катализаторов, а примером гетерогенных реакций может служить растворение гидравлических вяжущих веществ в водной фазе и выкристаллизовывание продуктов их гидратации, обеспечивающих твердение цемента.

Применительно к ЖСС чаще всего приходится иметь дело с гетерогенными системами, где одна из взаимодействующих фаз, преимущественно отвердитель, является твердой.

Очевидно, что последнее из приведенных выше сочетаний компонентов может дать твердеющую на воздухе композицию лишь при наличии, кроме двух твердых фаз, жидкой, выполняющей роль растворителя.

Рассмотрим возможность отверждения на воздухе наиболее распространенных водорастворимых связующих — жидкого стекла, лигносульфонатов СДБ, синтетических смол на мочевино-формальдегидной основе. Для гидравлического вяжущего (цемента) необходимо искать методы интенсификации твердения, которые позволили бы на обычных марках портландцемента получить жидкие смеси с удовлетворительными сроками твердения.

Относительно характера химического взаимодействия со связующим к отвердителю предъявляется два важных и отчасти противоречивых требования: взаимодействие должно протекать медленно с выраженным индукционным периодом на начальной стадии и интенсивно, для быстрого нарастания прочности, после завершения индукционного периода.

Для научно обоснованного подхода к выбору отвердителей применительно к различным связующим материалам, удовлетворяющим описанному характеру взаимодействия, целесообразно остановиться на общих представлениях о кинетике химических реакций.

Скорость протекания всякой реакции зависит от природы взаимодействующих веществ, их концентраций и от условий, в которых происходит реакция, — от температуры, давления, присутствия катализатора.

Известно, что скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов. Когда m молекул вещества A реагируют с n молекулами вещества B , уравнение скорости реакции имеет следующий вид:

$$v = kC_A^m C_B^n,$$

где k — константа скорости реакции. Она не зависит от концентрации реагирующих веществ и характеризует их способность к взаимодействию друг с другом.

Отмеченные зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ справедливы только для гомогенных реакций. Для гетерогенных систем эти зависимости более сложны.

Отличительная особенность гетерогенных реакций заключается в наличии поверхности раздела фаз, где протекает химическое взаимодействие. Поэтому скорость реакции определяется здесь также величиной поверхности соприкосновения реагирующих фаз. Например, при взаимодействии твердого вещества с жидким компонентом скорость реакции будет зависеть не только от концентрации жидкого реагента C , но и от величины реакционной поверхности S :

$$v = k'SC.$$

Естественно, чем больше реакционная поверхность, тем выше скорость реакции.

Для многих гомогенных и гетерогенных реакций характерна многостадийность, т. е. взаимодействие компонентов происходит в несколько последовательных стадий. Если в гомогенных системах скорость многостадийной реакции лимитируется скоростью самой медленной стадии этой реакции, то скорость гетерогенной реакции чаще всего зависит от скорости поступления взаимодействующих веществ в зону реакции и удаления продуктов реакции из этой зоны. Другими словами, скорость гетерогенной реакции в значительной степени определяется процессами диффузии. Если гетерогенная реакция лимитируется диффузией, принято считать, что она протекает в диффузионной области, если же лимитирующей стадией является химическая реакция на поверхности раздела фаз — процесс протекает в кинетической области.

Растворение твердых тел в жидкости представляет собой многостадийный процесс, состоящий из ряда элементарных этапов: подвод растворителя к твердой фазе, протекание самой химической реакции на границе раздела фаз, отвод от поверхности твердой фазы в объем жидкости молекул или ионов, перешедших в раствор. К таким же многостадийным гетерогенным процессам относится растворение гипса в воде, который является типичным представителем гидравлических вяжущих.

Скорость растворения гипса подчиняется законам диффузии и описывается уравнением [50].

$$\frac{dm}{d\tau} = SD_d \frac{C_1 - C}{\delta},$$

где $\frac{dm}{d\tau}$ — количество вещества, растворяющегося за единицу времени в единице объема; S — поверхность растворяющегося материала; D_d — коэффициент диффузии; C_1 — концентрация на-

сыщенного раствора; C — фактическая концентрация в данный момент времени; δ — толщина диффузионного слоя.

Таким образом, скорость растворения гипса определяется диффузией, возникающей из-за разности концентраций в слое жидкости. Скорость растворения пропорциональна поверхности частиц, коэффициенту диффузии и обратно пропорциональна толщине диффузионного слоя. Отсюда можно сделать вывод, что, увеличивая дисперсность вяжущего или усиливая перемешивание системы, которое ведет к уменьшению диффузионного слоя, можно увеличить скорость растворения и, следовательно, ускорить твердение вяжущего. Точно так же можно замедлить скорость этих процессов, снижая дисперсность твердой фазы, т. е. уменьшая величину ее поверхности. Скорость растворения вяжущего будет увеличиваться с повышением температуры вследствие роста коэффициента диффузии D_d .

Изложенные представления о кинетике гомогенных и гетерогенных реакций могут оказаться полезными при поиске отвердителей и выборе композиций связующее — отвердитель, твердение которых протекало бы с необходимым индукционным периодом и достаточно высокой скоростью. В этом плане особый интерес должны представить многостадийные, прежде всего гетерогенные реакции, протекающие аналогично твердению гидравлических вяжущих, когда образование новой фазы, вызывающей твердение, идет в несколько стадий и в реакцию со связующим вступает не сам отвердитель, а продукт его взаимодействия с третьим компонентом, например водой.

Многие гомогенные реакции между солями, кислотами и основаниями в водных растворах, имеющие непосредственное отношение к нашим системам, протекают с большой скоростью. С более или менее выраженным индукционным периодом протекают процессы поликонденсации и полимеризации синтетических смол в присутствии катализаторов.

Применительно к жидкому стеклу как связующему интерес могут представить жидкие реагенты — многоосновные соединения, диссоциирующие многоступенчато, и вещества, гидролизующиеся в водной или щелочной среде с образованием продуктов, вступающих во взаимодействие с самим связующим и вызывающих его твердение.

При выборе отвердителей целесообразно пользоваться «иглой Вика», с помощью которой можно контролировать характер твердения системы связующее — реагент. В данном случае замеряется начало и конец твердения композиции. Цикл измерений можно менять в зависимости от скорости твердения системы.

Этот метод позволяет определять:

наличие и величину индукционного периода; длительность его соответствует времени, в течение которого свойства композиции не меняются и игла погружается на всю глубину;

наличие объемного твердения; при часто встречающемся поверхностном твердении игла обычно продавливает образующуюся корочку;

скорость твердения композиции и скорость нарастания прочности после начала твердения (крутизна кривой), что в целом дает возможность судить об активности отвердителя.

Одновременно визуальнo оценивают однородность и прочность затвердевшей композиции. Многие даже медленно взаимодействующие со связующим материалом вещества приводят к образованию в твердеющей массе хлопьев, кристаллов, твердых включений, свидетельствующих о невозможности использования таких материалов в качестве отвердителей. В необходимых случаях с помощью пластометра можно замерять также прочность затвердевшей композиции, что дает некоторое представление о возможных прочностных свойствах жидкой самотвердеющей смеси. Однако наполнитель иногда может оказывать большое влияние как на характер твердения, особенно на его продолжительность, так и на прочность смеси. Дополнительное влияние на твердение смеси оказывают также пенообразователи.

В ряде случаев свойства отвердителей можно характеризовать их активностью, которая представляет собой среднее арифметическое между временем начала и конца затвердевания композиции.

1. САМОТВЕРДЕЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА

Свойства жидкого стекла

Свойства водных растворов силикатов щелочных металлов и их способность вступать в физико-химическое взаимодействие с различными веществами в большой мере определяются свойствами безводных силикатов — силикатных стекол. Безводные силикаты щелочных металлов изучены значительно лучше, чем их водные растворы. Существует несколько гипотез о строении силикатных стекол.

Все гипотезы допускают наличие в стекле высокополимерного, аperiodического, но не лишеного отдельных упорядоченных микрообластей каркаса, приближающих стекло к кристаллической структуре.

Различные точки зрения по вопросу внутреннего строения кремнеземистого стекла могут быть сведены к двум важнейшим: к теории пространственной сетки Захариазена и цепочечной гипотезе Сосмэна — Тарасова. По мнению большинства исследователей, расхождения между этими представлениями носят больше качественный, чем количественный характер. Строение стекол лучше описывается той или иной теорией в зависимости от их состава и сложности.

Согласно современным представлениям стекла щелочных силикатов являются частным случаем рассмотренных систем. Они состоят из кремнекислородных комплексов, несущих отрицательный заряд, степень сложности и разветвленности которых может быть различной, и катионов металлов (Na^+ , K^+ и т. д.). Для этих стекол характерно наличие связи двух типов: ионно-ковалентной (связь $\text{Si}-\text{O}$) и ионной ($\text{Me}-\text{O}$). Как показало изучение строения ряда силикатов [74], при большом содержании щелочных окислов силикаты состоят из щелочных или слоистых радикалов — $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, сшитых катионами щелочного окисла. В этом случае свойства стекол будут определяться ионной связью. При малом содержании щелочных окислов образуются каркасные (непрерывные) структуры, а свойства стекол будут определяться ионно-ковалентной связью.

Детальным изучением диаграммы состояния бинарной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ установлено существование трех определенных силикатов натрия: $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$. По данным П. Н. Григорьева и М. А. Матвеева, к числу индивидуальных кристаллических силикатов натрия, обнаруживаемых современными методами, относится также трисиликат натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$. Растворимость силикатов натрия в воде ухудшается по мере увеличения их модуля.

По представлениям С. К. Дуброво и О. А. Шмидт, процесс взаимодействия силикатов натрия с водой и их растворение протекают в две стадии. На первой стадии происходит обмен ионов натрия стекла на ионы водорода раствора, вследствие чего на поверхности образуется слой кремневой кислоты, составляющей вместе с кремнеземом исходного стекла защитный слой на его поверхности. На второй стадии происходит взаимодействие защитного слоя с образовавшимся щелочным раствором, вызывающее растворение кремневой кислоты на поверхности.

Было установлено, что при взаимодействии силикатов натрия с водой вся переходящая в раствор кремневая кислота находится в молекулярной степени дисперсности. При этом, по мнению М. А. Матвеева, стеклообразные щелочные силикаты переходят в раствор, не гидролизуясь, и диссоциируют в растворе на комплексные гидратированные ионы щелочного металла и кремнекислородные анионы.

Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ была изучена в интервале температур $10-450^\circ\text{C}$. При постепенном выпаривании водных растворов метасиликата натрия, по данным Р. Айлера [1] и Ю. Вейла, могут быть выкристаллизованы гидратированные метасиликаты различных типов, например $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, с температурами плавления соответственно $72,2$; $62,85$; $48,35$ и $47,85^\circ\text{C}$. Они очень хорошо растворимы в воде и имеют кристаллический характер.

Растворы силикатов натрия в воде изучали многие исследователи, однако их строение до настоящего времени выяснено недо-

статочно. Чаще всего жидкие стекла рассматривают как лиофильные коллоидные системы. Так как взгляды на строение лиофильных коллоидных систем в последнее время сильно изменились, то и представления о строении жидких стекол в известной мере устарели. Еще несколько десятилетий назад лиофильные коллоиды считались гетерогенными неравновесными системами, а теперь всеми признаются за истинные равновесные растворы полимеров [16].

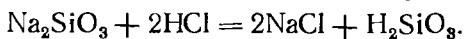
Последние представления о полимерном строении неорганических стекол вообще и щелочно-силикатных стекол, в частности, дают основание рассматривать жидкие стекла как растворы неорганических полимеров. Свойства их определяются подвижностью и гидратацией катионов щелочного металла и разветвленностью полимерных кремнекислородных анионов. От настоящих полимеров органического происхождения стекла отличаются тем, что их полимерная часть (каркас) имеет характер высокополимерного анионного радикала. М. А. Магвеев и А. И. Рабухин отмечают, что особенностью силикатных и других стекол является то, что у них анион полимеризован, а катион мономерен. Э. Тило указывает, что для неорганических полимеров специфичным является наличие не полимерных молекул, а полимерных ионов. А. И. Рабухин, изучавший физико-химические свойства жидких стекол, указывает на двойственность их природы. По зависимости плотности жидких стекол от их состава, по сжимаемости, показателям преломления и отчасти эквивалентной электропроводности они ведут себя как водные растворы электролитов, а по свойствам вязкости, резко возрастающей с концентрацией, — как растворы полимеров.

Степень диссоциации силикатов в водных растворах невелика. Причина этого состоит в том, что свободный заряд полимерных анионов может возрасти настолько, что оставшиеся катионы чисто электростатически препятствуют диссоциации.

Жидкое стекло обладает высокой реакционной способностью. Как отмечается в специальной литературе, веществ, не реагирующих с жидким стеклом, известно меньше, чем веществ, вступающих с ним во взаимодействие.

Взаимодействие жидкого стекла с кислотами

Так как силикаты натрия являются солями очень слабой кремневой кислоты, последняя должна вытесняться из этих солей всеми растворимыми в воде неорганическими и органическими кислотами. При этом образуется гель кремневой кислоты, обладающий вяжущими свойствами. Приводим схему одной из таких реакций (по данным П. Н. Григорьевы и М. А. Матвеева):



По нашим данным, большинство кислот очень энергично взаимодействует с жидким стеклом, образуя хлопьевидные

осадки — кремнегель. Твердение с индукционным периодом происходит только при большом разбавлении стекла (до плотности 1,1) и низкой концентрации кислот (10—20%), однако образующийся при этом гель малопрочен.

Ряд соединений (AlCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2CO_3 и др.) подвергается гидролизу с образованием соответствующей кислоты, вступающей затем во взаимодействие с жидким стеклом (случай двухступенчатой реакции), но все они по тем или иным причинам не могут быть использованы для отверждения жидкого стекла.

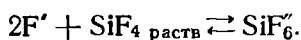
Взаимодействие с кремнефтористоводородной кислотой. Кремнефтористоводородная кислота является сильной двухосновной кислотой и относится к числу комплексных соединений. В водном растворе подвергается диссоциации и гидролизу в несколько последовательных стадий. В больших количествах H_2SiF_6 получают в технике поглощением водой SiF_4 , являющегося побочным продуктом производства суперфосфата и фосфорной кислоты. Это очень дешевый материал, сырьевые ресурсы которого неограниченны.

Условно состав раствора H_2SiF_6 , по данным И. Г. Рысс, можно представить как смесь HF , SiF_4 и H_2O .

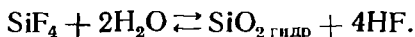
В водном растворе HF диссоциирует:



Положение равновесия этой реакции смещается вправо вследствие связывания ионов фтора в относительно прочный комплексный ион SiF_6'' :



Фтористый кремний подвергается гидролизу:



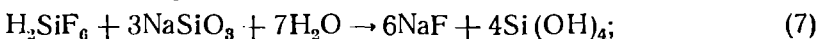
Свойства водного раствора будут определяться условиями равновесия этих основных реакций. В щелочном растворе часть кислоты нейтрализуется мгновенно, а затем наступает протекающий во времени процесс разложения SiF_6'' по уравнению



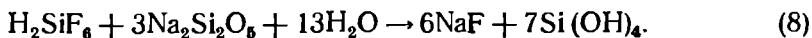
При взаимодействии кремнефтористоводородной кислоты с жидким стеклом скорость реакции, по-видимому, определяется разложением SiF_6'' и последующим гидролизом SiF_4 , в процессе которого образуются кремнегель и плавиковая кислота HF , реагирующая затем с силикатом натрия.

Условно в общем виде реакцию химического взаимодействия между H_2SiF_6 и жидким стеклом различного модуля можно записать следующим образом:

для одномодульного стекла



для двухмодульного стекла



Образующаяся в процессе реакции ортокремневая кислота выделяется в виде геля, вызывая затвердевание смеси. Кремний, входящий в состав H_2SiF_6 , участвует в образовании дополнительных молекул ортокремневой кислоты, повышающих связующую способность системы. В качестве отвердителя применяли кремнефтористоводородную кислоту 8%-ой концентрации. В таком виде она чаще всего поставляется потребителям. Экспериментальные данные по продолжительности гелеобразования композиций жидкое стекло — H_2SiF_6 при разной плотности жидкого стекла и переменном количестве кислоты приведены на рис. 28.

Весьма важной и интересной особенностью кремнефтористоводородной кислоты является ее способность вызывать гелеобразование в концентрированных растворах жидкого стекла с регулируемым индукционным периодом, причем до наступления момента коагуляции физические свойства раствора, в частности его вязкость, остаются практически неизменными. С повышением плотности жидкого стекла продолжительность гелеобразования возрастает. Прочность образующегося геля высока, но она уменьшается с понижением плотности жидкого стекла и повышением содержания кислоты.

Составы и свойства ЖСС с кремнефтористоводородной кислотой приведены в гл. 5.

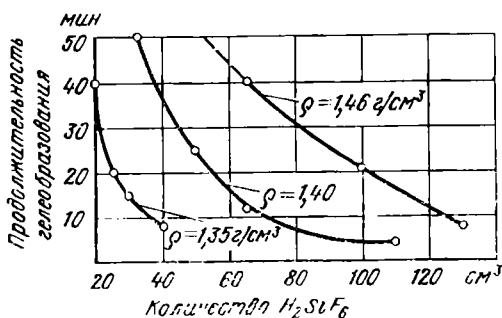


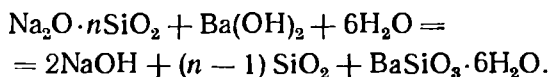
Рис. 28. Продолжительность гелеобразования композиций, состоящих из 100 см^3 жидкого стекла различной плотности и переменного количества H_2SiF_6 (8%-ная концентрация)

Соли кремнефтористоводородной кислоты — фторосиликаты также отверждают жидкое стекло, взаимодействуя с ним по тем же схемам (7), (8). Примером этой группы соединения является кремнефтористый натрий Na_2SiF_6 . Он находит применение в строительной промышленности для получения самотвердеющих кислотоупорных цементов на основе жидкого стекла [61] и может использоваться для приготовления самотвердеющих формовочных смесей на жидком стекле.

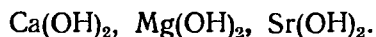
Взаимодействие жидкого стекла с гидроокисями щелочноземельных металлов и силикатами кальция

По данным П. Н. Григорьева и М. А. Матвеева, жидкое стекло легко и быстро реагирует с гидроокисями щелочноземельных металлов с образованием гелеобразных продуктов реакции.

Реакция, например, гидроокиси бария с жидким стеклом протекает по следующей схеме:



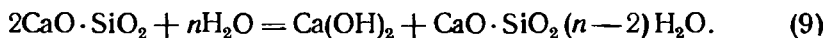
Эти же авторы отмечают, что аналогично идет реакция жидкого стекла с гидроокисями других щелочноземельных металлов:



Здесь также необходимо рассмотреть возможность двухстадийного протекания реакции между жидким стеклом и веществами, образующими в водной среде гидроокиси щелочноземельных металлов.

Из строительной практики известна способность трехкальцевого и двухкальцевого силикатов, являющихся минералогическими составляющими портландцемента, подвергаться гидролизу при достаточном количестве воды с образованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и различных гидросиликатов кальция в процессе твердения цемента.

Приводим схему реакций гидролиза трехкальцевого и двухкальцевого силиката по данным работы [61] и В. Ф. Журавлева:



Обе реакции гидролиза протекают медленно, особенно вторая.

Большое количество двухкальцевого силиката (более 50%) содержится в саморассыпающихся шлаках феррохромового производства, а также в отходах, получающихся при производстве глинозема из нефелиновых руд, так называемых нефелиновых шлаках. В связи с этим нами были изучены чистые синтезированные $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, портландцемент, содержащий эти соединения в больших количествах, а также феррохромовый шлак и нефелиновый шлак, в состав которых входит двухкальцевый силикат. Материалы размалывали до примерно равной удельной поверхности (удельная поверхность C_2S была равна $3200 \text{ см}^2/\text{г}$, удельная поверхность $\beta\text{-}\text{C}_2\text{S}$ — $3400 \text{ см}^2/\text{г}$). Дисперсность феррохромового шлака и нефелинового шлака была близкой к дисперсности остальных материалов: удельная поверхность шлака (домолотого) составляла $3100 \text{ см}^2/\text{г}$; а нефелинового шлака — $3000 \text{ см}^2/\text{г}$. Диаграммы твердения композиций, состоящих из жидкого стекла ($M = 2,9$ и $M = 2,4$, $\rho = 1,48 \text{ г}/\text{см}^3$) и порошко-

образных отвердителей, взятых в соотношении 1 : 1 (по массе) представлены на рис. 29.

При модуле 2,9 композиции с трехкальциевым силикатом (C_3S) твердеют мгновенно в процессе их приготовления. Поэтому кривая твердения для C_3S на рис. 29, а не приведена. Двухкальциевый силикат β -модификации, нефелиновый шлак и феррохромовый шлак твердеют с жидким стеклом при наличии хорошо выраженного индукционного периода. Затвердевшие композиции имели однородный вид и достаточно высокую прочность. При замешивании портландцемента с жидким стеклом модуля 2,9 сразу же наблюдается частичное схватывание массы с образованием комочков. Индукционный период твердения отсутствует. Дальнейшее затвердевание композиции протекает очень медленно. Такой характер твердения объясняется, по-видимому, разнородностью состава портландцемента: одни минералогические составляющие (такие, как трехкальциевый силикат, алюминаты кальция) реагируют с жидким стеклом очень быстро, другие — медленно.

Снижение модуля жидкого стекла с 2,9 до 2,4 привело к замедлению скорости взаимодействия компонентов и существенно изменило характер твердения композиций (рис. 29, б). В этом случае не только C_2S , но и C_3S , и портландцемент твердеют при

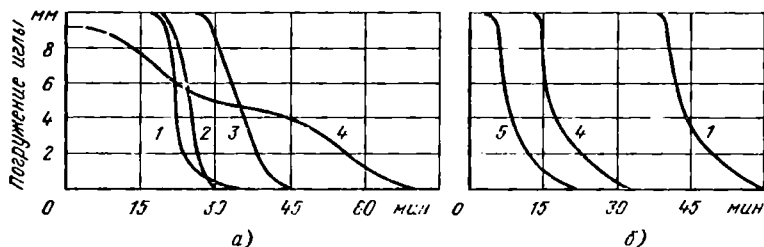


Рис. 29. Кинетика твердения композиций жидкое стекло—силикаты кальция: а — $M = 2,9$; б — $M = 2,4$; 1 — $\beta-C_3S$; 2 — нефелиновый шлак; 3 — феррохромовый шлак; 4 — портландцемент; 5 — C_3S

заметном индукционном периоде, а интервал времени между началом и окончанием твердения сравнительно небольшой.

Судя по приведенным данным, чистый двухкальциевый силикат, а также феррохромовый шлак и нефелиновый шлак дают наиболее благоприятный характер твердения композиций и удовлетворяют основным требованиям, которые предъявляются к отвердителям. Твердение формовочной массы происходит практически одновременно по всему объему. Те же данные свидетельствуют о возможности применения в качестве отвердителей также трехкальциевого силиката и портландцемента в сочетании с низкомодульным стеклом.

Двухкальциевый силикат в самостоятельном виде в природе не встречается. Поэтому, с точки зрения практического использования, особый интерес представляют дешевые и доступные ма-

териалы, содержащие C_2S в больших количествах: феррохромовый шлак, нефелиновый шлак, электропечные, мартеновские и доменные шлаки; шлаки, получающиеся при производстве ферромарганца и феррованадия, и др.

Рассмотрим более подробно материалы, содержащие C_2S , и их свойства.

Свойства двухкальциевого силиката и содержащих его материалов

Двухкальциевый силикат. Ортосиликат кальция ($2CaO \cdot SiO_2$) существует в четырех модификациях: α , α' , β и γ . Полиморфные превращения двухкальциевого силиката наглядно иллюстрируются кривой М. Бредига, представленной на рис. 30. При нагревании наблюдается следующий порядок полиморфных превращений: $\gamma \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha$, а при охлаждении $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ [35].

$\alpha-C_2S$ устойчив при температурах выше $1447^\circ C$, при температуре $1447^\circ C$ переходит в $\alpha'-C_2S$.

$\alpha'-C_2S$ при нагревании, начиная от γ -модификации, устойчив в интервале температур $850-1447^\circ C$; при охлаждении $\alpha'-C_2S$ никогда не получается $\gamma-C_2S$; при $670^\circ C$ образуется $\beta-C_2S$, а последний при температуре ниже $525^\circ C$ медленно переходит в $\gamma-C_2S$. Плотность $\alpha-C_2S$ $3,4 \text{ г/см}^3$.

$\beta-C_2S$ является метастабильной модификацией. При охлаждении чистый $\beta-C_2S$ переходит в γ -модификацию. Плотность $\beta-C_2S$ $3,28 \text{ г/см}^3$. В присутствии примесей этот переход может затянуться или вообще не произойти.

$\gamma-C_2S$ образуется только при охлаждении других модификаций и представляет собой наиболее стабильную фазу. Она устойчива при температуре ниже $780-830^\circ C$. Плотность $\gamma-C_2S$ $2,97 \text{ г/см}^3$.

Фазовые переходы: расплав $\rightleftharpoons \alpha$, $\alpha \rightleftharpoons \alpha'$ и $\alpha' \rightleftharpoons \beta$ являются обратимыми, а превращения $\beta \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \alpha'$ идут только в одном направлении.

Из-за большой разницы в плотности переход $\beta-C_2S$ в $\gamma-C_2S$ сопровождается увеличением объема примерно на 12%, что приводит к саморассыпанию шлака.

Металлургические шлаки. Большое количество двухкальциевого силиката содержится в саморассыпающихся шлаках феррохромового производства, электропечных, мартеновских и доменных шлаках. Саморассыпающиеся шлаки представляют интерес

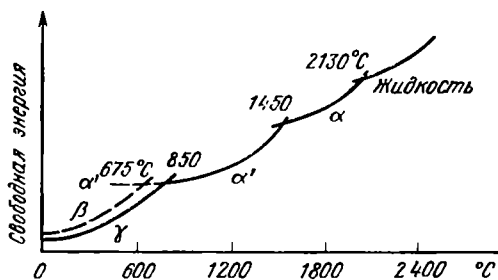


Рис. 30. Полиморфные превращения C_2S (кривая Бредига)

Т а б л и ц а 10. Средний химический состав шлаков от производства феррохрома на различных заводах СССР

| Завод | Химический состав, % | | | | | | Колебание удельной поверхности шлака, см ² /г |
|-------------|----------------------|------------------|--------------------------------|--------------|--------------------------------|--------------|--|
| | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | Cr ₂ O ₃ | FeO | |
| Актюбинский | 50—54 | 25,0— 29,5 | 5,1— 6,5 | 9,0— 10,2 | 3,1— 9,6 | 0,30— 1,7 | 1450— 1800 |
| Серовский | 49— | 26,2— | 6,5—8 | 9,5— | 2—3 | 0,82— | 1350— |
| | 52,3 | 27,7 | | 10,0 | | 1,4 | 1800 * |
| Челябинский | 48,0— | 19,5— | 4,0— | 7,5— | 3,0— | 0,10— | 1300— |
| | 52,3 | 30,0 | 6,7 | 12,0 | 12,5 | 3,3 | 1700 * |
| Запорожский | 52—55 | 26—29 | 4—7 | 8—10 | 2—8 | 0,4— 0,9 | 1300— 2700 |

* После ввода в строй на этих заводах цехов сепарации и просеивания шлака его удельная поверхность составляет 2000—2500 см²/г.

по двум соображениям. Во-первых, склонность шлака к саморассыпанию косвенно указывает на высокое содержание в нем двухкальциевого силиката. Во-вторых, саморассыпающийся шлак является тонкодисперсным материалом и перед употреблением не требует дополнительного размола.

Саморассыпающиеся шлаки феррохромового производства. Такой шлак имеется в больших количествах на Челябинском электрометаллургическом комбинате, Актюбинском, Серовском и Запорожском ферросплавных заводах. Минералогический состав феррохромового шлака следующий [20]: 65% γ —2CaO·SiO₂; 5% β —2CaO·SiO₂; 20—25% шпинели MgO·Al₂O₃, FeO (Al, Cr)₂O₃.

Химический состав феррохромового шлака различных заводов представлен в табл. 10.

В табл. 11 приводятся полученные нами данные по определению величины удельной поверхности, влажности, химического состава и активности образцов шлака всех четырех ферросплавных заводов. Для шлаков Челябинского и Актюбинского заводов удалось установить длительность их хранения в отвале и тем самым выявить влияние возраста шлака на его свойства.

Шлаки четырех заводов по химическому составу немного различаются. В пределах одного и того же завода химический состав и основность различных партий шлака характеризуется достаточно высокой стабильностью.

Активность шлака в основном определяется его возрастом (продолжительностью хранения) при прочих равных условиях. Косвенным показателем возраста шлака в большинстве случаев может быть его влажность. С повышением влажности активность снижается.

Активность шлака тем больше, чем выше его удельная поверхность, о чем можно судить при сравнении двух образцов Запорожского шлака (см. № 16 и 15 в табл. 11).

Саморассыпающиеся электропечные, мартеновские и доменные шлаки. Электропечные и мартеновские шлаки могут также служить отвердителями жидкого стекла, однако химический состав шлаков, даже для одной и той же марки стали, от плавки к плавке колеблется (табл. 12), степень рассыпаемости шлаков и соответственно их активность различны, что, естественно, осложняет получение ЖСС со стабильными свойствами. Мартеновские саморассыпающиеся шлаки по составу и свойствам аналогичны электропечным.

Саморассыпающиеся доменные шлаки в исходном состоянии имеют удельную поверхность 600—1000 см²/г и твердеют с жидким стеклом очень медленно (2,5—3,5 ч). После домола шлака до удельной поверхности 4000—5500 см²/г активность его существенно возрастает — время твердения композиций составляет 45—60 мин. Нет сомнений в том, что доменные шлаки после домола можно применять в качестве отвердителей для смесей на жидком стекле, что подтверждается также данными Х. И. Вишнякова и работами французского Технического центра литейного производства.

Нефелиновый шлак. Нефелиновый шлак представляет собой побочный продукт производства глинозема из нефелиновых руд. Большое количество этого материала имеется на Волховском алюминиевом заводе им. Кирова, Пикалевском глиноземном комбинате им. 50-летия СССР и Ачинском глиноземном комбинате. Сырьевые ресурсы нефелинового шлама практически неограниченны.

По минералогическому составу нефелиновый шлак содержит 80—85% β -2CaO·SiO₂. В связи с этим шлак как отвердитель ведет себя так же, как и чистый β -2CaO·SiO₂, что подтверждается кривыми 1 и 2 рис. 29.

Данные о химическом составе нефелинового шлама на двух заводах (табл. 13) за длительный период производства свидетельствуют о незначительных колебаниях в составе и высокой стабильности этого материала.

По минералогическому составу нефелиновый шлак и феррохромовый шлак различаются главным образом тем, что в первом двухкальциевый силикат находится в β -форме, а во втором — в γ -форме. Стабилизируют β -форму, т. е. препятствуют ее переходу в γ -модификацию, такие примеси, как окислы бора, хрома, фосфора, а также присутствие небольших количеств щелочи. По-видимому, повышенное содержание щелочей в нефелиновом шламе (до 2,2—2,8%) оказывает стабилизирующее действие на β -C₂S, препятствуя его саморассыпанию.

Из изложенного ясно, что наиболее перспективными материалами для отверждения жидкого стекла, являются саморассыпа-

Т а б л и ц а 11. Физико-химические свойства образцов феррохромового шлака различных заводов

| № образцов | Завод | Продолжительность хранения шлаков в отвале | Влажность, % | Удельная поверхность, см ² /г | Химический состав шлака, % | | | | | | | | Активность, млн | | |
|------------|-------------|--|--------------|--|----------------------------|------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|------|--------------------------------|-----|-----------------|----------------------|-----|
| | | | | | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | Cr ₂ O ₃ | FeO | Fe ₂ O ₃ | MnO | | CaO/SiO ₂ | |
| 1 | Челябинский | Свежий | 0,15 | 1490 | 53,8 | 27,8 | 4,9 | 8,9 | 7,3 | 0,59 | — | — | — | 1,86 | 43 |
| 2 | | 2—3 дня | 0,4 | 1465 | 52,3 | 26,5 | 4,3 | 9,0 | 7,1 | 0,63 | — | — | — | 1,98 | 37 |
| 3 | | 2 недели | 0,98 | 1305 | 52,9 | 28,2 | 5,8 | 9,5 | 8,5 | 0,47 | — | — | — | 1,88 | 55 |
| 4 | | 3—4 месяца | 1,15 | 1595 | 55,0 | 28,2 | 6,3 | 9,5 | 6,2 | 0,89 | — | — | — | 1,96 | 130 |
| 5 | | 3—4 года | 1,25 | 1680 | 54,6 | 27,5 | 5,5 | 8,9 | 4,5 | 0,46 | — | — | — | 1,98 | 125 |
| 6 | Актюбинский | Свежий | 0,20 | 1800 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 37 |
| 7 | | 3—4 дня | 0,22 | 1615 | 51,54 | 27,18 | 6,20 | 10,02 | 4,70 | — | — | — | — | 1,90 | 33 |
| 8 | | 2 недели | 0,20 | 1700 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 45 |
| 9 | | 2 года | 0,32 | 1485 | 49,6 | 27,10 | 6,44 | 9,69 | 4,80 | — | — | — | — | 1,76 | 89 |
| 10 | | 3 года | 0,24 | 1475 | 51,27 | 25,9 | 6,15 | 10,39 | 6,01 | — | — | — | — | 1,98 | 62 |
| 11 | Серовский | Не определен | 0,24 | 1530 | 48,0 | 27,3 | 5,1 | 8,9 | 7,5 | 1,4 | — | — | — | 1,75 | 40 |
| 12 | | лассь | 0,26 | 1690 | 49,3 | 27,1 | 5,0 | 8,8 | 7,5 | 1,6 | — | — | — | 1,82 | 34 |
| 13 | | | 2,98 | 1570 | 50,3 | 29,6 | 4,3 | 7,9 | 5,4 | 0,50 | — | — | — | 1,69 | 195 |
| 14 | | | 3,52 | 1480 | 48,9 | 30,0 | 4,0 | 8,1 | 6,3 | 1,1 | — | — | — | 1,63 | 261 |
| 15 | Запорожский | Не определен | 0,12 | 1804 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 45 |
| 16 | | лассь | 0,14 | 2275 | 49,01 | 28,22 | 6,60 | 10,91 | 4,28 | — | — | — | — | 1,74 | 31 |
| 17 | | | 0,20 | 1580 | 48,57 | 31,18 | 2,40 | 4,58 | Слабы | — | — | — | — | 1,53 | 169 |
| 18 | | | 0,40 | 1725 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 118 |
| 19 | | | 3,0 | 1460 | 47,25 | 29,29 | 5,90 | 12,25 | 4,18 | — | — | — | — | 1,62 | 253 |
| 20 | | | 10,44 | 1300 | 47,25 | 27,54 | 7,10 | 11,22 | 3,69 | — | — | — | — | 1,72 | 115 |

Т а б л и ц а 12. Физико-химические свойства образцов саморассыпающегося шлака электропечного производства

| Марка стали | Химический состав (основные окислы), % | | | | | $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ | Удельная поверхность, см ² /г | Активность, мнн |
|-------------|--|------------------|------|--------------------------------|-------|-----------------------------------|--|-----------------|
| | CaO | SiO ₂ | MnO | Al ₂ O ₃ | MgO | | | |
| 110Г13Л | 52,08 | 22,74 | 0,90 | 3,35 | 13,75 | 2,29 | 2440 | 38 |
| 110Г13Л | 56,0 | 21,60 | 2,10 | — | — | 2,6 | 1680 | 13 |
| 35Л | 59,43 | 19,81 | 0,50 | 4,20 | 11,85 | 3,0 | 900 | 65 |

ющийся феррохромовый шлак и нефелиновый шлак. В принципе возможно применение для этой цели металлургических шлаков других производств — электропечных, мартеновских и доменных, однако они уступают первым двум материалам по активности и стабильности. Процессы твердения ЖСС на жидком стекле с двухкальциевым силикатом и содержащими его материалами будут рассмотрены в самостоятельном разделе.

Т а б л и ц а 13. Химический состав (%) образцов нефелинового шлама

| Завод | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O+K ₂ O | п. п. п. |
|-------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|----------|
| Волховский | 54,37 | 30,42 | 3,45 | 2,90 | 2,26 | 2,30 |
| Пикалевский | 56,54 | 29,67 | 2,96 | 2,98 | 2,79 | 2,55 |

2. САМОТВЕРДЕЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ СДБ

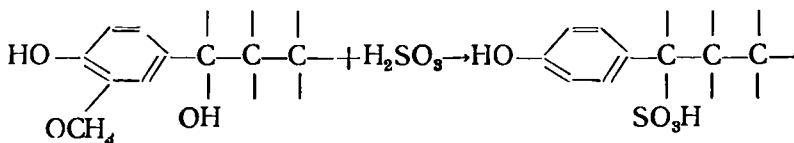
Лигносультфонаты СДБ — одни из самых дешевых и не дефицитных связующих материалов в литейном производстве.

Сульфитно-дрожжевую бражку получают из сульфитного щелока, образующегося при сульфитной варке целлюлозы. Из органических веществ, входящих в состав сульфитного щелока, с помощью биохимической переработки извлекают этиловый спирт, кормовые дрожжи, органические кислоты, многоатомные спирты и пр. [66]. Остающийся после такой переработки и последующего упаривания продукт представляет собой концентраты сульфитно-дрожжевой бражки. В зависимости от содержания сухих веществ концентраты сульфитно-дрожжевой бражки выпускают двух марок: КДЖ — концентрат сульфитно-дрожжевой жидкий с содержанием сухих веществ не менее 50% и КДТ — концентрат сульфитно-дрожжевой твердый, содержащий не менее 76% сухих веществ. Главной составной частью сухого остатка

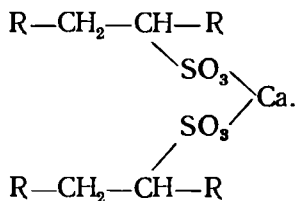
названных концентратов являются соли лигносульфоновых кислот.

При переработке сульфитного щелока для нейтрализации варочной кислоты применяют известь, иногда соду. Для улучшения качества бумаги в процессе варки целлюлозы большинство целлюлозно-бумажных комбинатов вводит аммиачную воду. В зависимости от разновидности применяемой на целлюлозно-бумажных комбинатах технологии лигносульфонаты могут быть с Ca-NH_4 -, Ca-Na - и Ca-Na-NH_4 -основанием.

Строение лигносульфоновых кислот, так же как и строение самого лигнина, являющегося их основой, изучено недостаточно. Полагают, что при сульфировании лигнина происходит замещение сульфогруппой спиртового гидроксила, находящегося у α -углеродного атома боковой цепи финилпропанового структурного звена лигнина [42]:



Первичный структурный элемент сульфитно-дрожжевой бражки, образующийся при сульфитной варке целлюлозы, представляет собой цепочки лигносульфоновых кислот, связанных друг с другом через сульфогруппы атомом основания, например кальция [7]:



Основными реакционноспособными группами в молекуле лигносульфоната является сульфогруппа и гидроксильная группа — фенольные и спиртовые, из которых только фенольная группа может проявлять слабую реакционную способность в водной среде.

Основными процессами, которые могут привести к образованию с участием лигносульфоната твердеющих структур, являются: химическая конденсация с участием гидроксильных групп; конденсация и укрупнение молекул при участии высоковалентных катионов, образующих с лигносульфонатанионом труднорастворимые соли; образование труднорастворимых соединений анионом лигносульфоната.

В настоящее время широко известен способ получения твердеющих структур на основе лигносульфонатов за счет применения

солей высоковалентных металлов, являющихся сильными окислителями, в частности соединений шестивалентного хрома. При взаимодействии таких соединений с лигносульфонатами происходит образование водонерастворимого геля. На основе этого взаимодействия ВПКТИстройдормашем разработаны ЖСС с лигносульфонатами СДБ, отверждаемые хромовым ангидридом или бихроматом натрия. Получены также ЖСС с надсернистым аммонием (взамен хромовых соединений), представляющим собой типичный окислитель.

По данным В. А. Андерсона, твердение этих систем происходит по следующей схеме. В процессе взаимодействия окислителя (соединений шестивалентного хрома или надсернистого аммония) с лигносульфонатами СДБ в молекулах последних образуются свободные феноксильные радикалы с высокой реакционной способностью. Активные феноксильные радикалы вызывают образование поперечных химических связей между молекулами лигносульфонатов, а затем — пространственной сетчатой структуры, сопровождающейся затвердеванием смеси.

Эти смеси имеют два недостатка. Во-первых, хромовый ангидрид и другие соединения шестивалентного хрома токсичны, и при работе с ними необходимо принимать специальные меры предосторожности. Кроме того, этот отвердитель слишком дорог, а надсернистый аммоний очень дефицитен. Во-вторых, жидкие смеси после затвердевания почти не имеют газопроницаемости. Она восстанавливается только после тепловой сушки. ВПКТИстройдормашу и Киевскому политехническому институту удалось получить газопроницаемые смеси при использовании в составе этих смесей пенообразователя КЧНР или введении в них специальных добавок.

Другие вещества, способные отверждать лигносульфонаты с образованием достаточно прочных структур, до последнего времени неизвестны.

Совместными работами ЦНИИТмаш и ВПТИтяжмаш установлена возможность использования для самозатвердевания смесей с СДБ алюминатов щелочных и щелочноземельных металлов вместо соединений шестивалентного хрома. Перспективность поиска отвердителей среди этой группы материалов подтверждалась специфичностью взаимодействия СДБ, с одной стороны, с алюминатом натрия, а с другой — с трехкальциевым алюминатом.

Порошкообразный алюминат натрия бурно реагирует с СДБ с выделением теплоты и образованием малопрочной структуры. Можно было ожидать, что при использовании материалов, содержащих алюминат натрия в твердом виде, удастся затормозить реакцию и отверждать лигносульфонаты с нужной скоростью. Такой материал найден нами¹ среди продуктов глиноземного

¹ В работе принимали участие З. Г. Усубов, В. М. Бортник, И. В. Коренблюм и др.

Т а б л и ц а 14. Химический и минералогический составы алюминатных спеков

| Материал | Химический состав, % | | | | | | Минералогический состав, % | | |
|-------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|--|------|----------------------------|----|----|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | ∑ Na ₂ O + K ₂ O | MgO | β-C ₃ S | NA | NF |
| Спек из бокситов | 10,9 | 30,7 | 11,5 | 20,1 | 23,2 | — | 50 | 40 | 10 |
| Спек из нефелинов | 24,4 | 15,7 | 2,4 | 45,1 | 9,24 | 1,22 | 75 | 20 | 5 |

Условные сокращения: NA—Na₂O·Al₂O₃; NF—Na₂O·Fe₂O₃.

производства, так называемый глиноземный спек, который и предложено использовать в качестве отвердителя смесей с лигно-сульфонатным связующим.

Трехкальциевый алюминат 3CaO·Al₂O₃(C₃A) является относительно быстротвердеющей минералогической составляющей цемента. В некоторых специальных сортах цемента содержание C₃A достигает 12—15%. Из литературы [68] известно, что при определенном соотношении между C₃A и СДБ можно получить более прочные структуры, чем на одном трехкальциевом алюминате.

Спеки глиноземного производства. Спеки представляют собой полупродукт производства глинозема из бокситовых и нефелиновых руд. Химический и минералогический составы бокситового алюминатного спека Тихвинского глиноземного завода и нефелинового спека Пикалевского глиноземного комбината им. 50-летия СССР приводятся в табл. 14. Пользовались двумя фракциями спека: крупной—с размером частиц 0,3—1,0 мм и мелкой—с размером частиц <0,3 мм.

Продолжительность твердения композиций, состоящих из двух фракций бокситового спека, СДБ (Краснокамского целлюлозно-бумажного комбината) плотностью 1,26 г/см³ и воды, при различном соотношении спека и СДБ указано в табл. 15.

Твердение композиций протекает с индукционным периодом и образованием прочной массы. Продолжительность твердения зависит от отношения спека к СДБ—чем оно больше, тем быстрее идет твердение. Процесс твердения растянут во времени, но происходит на всю глубину технологической пробы.

На продолжительность твердения композиции и ее конечную прочность большое влияние оказывает количество вводимой воды.

Т а б л и ц а 15. Продолжительность твердения композиций при различном отношении спека к СДБ

| Фракции спека, мм | Состав композиции, мас. ч. | | | Отношение спек/СДБ | Продолжительность твердения, мин | |
|-------------------|----------------------------|--------------------------|------|--------------------|----------------------------------|-------|
| | спек | СДБ ($\rho = 1,26$) | вода | | начало | конец |
| 0,3—1 | 4 | 5 | 1 | 0,8 | 14 | 40 |
| 0,3—1 | 5 | 5 | 1 | 1,0 | 6 | 26 |
| 0,3—1 | 5 | 4 | 1 | 1,25 | 3 | 14 |
| 0,3 | 4 | 5 | 1 | 0,8 | 12 | 40 |
| 0,3 | 5 | 5 | 1 | 1,0 | 8 | 27 |
| 0,3 | 5 | 4 | 1 | 1,25 | 4 | 15 |

Увеличение содержания воды в 1,5—2 раза почти во столько же раз замедляет твердение.

Нэфелиновые спекы твердеют с СДБ гораздо медленнее, прочность затвердевшей смеси меньше и их применение в качестве отвердителей, по-видимому, менее перспективно. С алюминатным бокситовым спеком и СДБ можно получать достаточно технологичные и прочные ЖСС с регулируемой скоростью твердения (см. гл. 5).

Природу твердения смесей с лигносульфонатами СДБ и алюминатным спеком изучал И. В. Коренблюм при участии П. А. Борсука. Было установлено, что в результате гидролиза алюмината натрия в кислой среде водного раствора лигносульфоната СДБ происходит образование алюмогеля с одновременной дегидратацией СДБ. Микрокристаллические частицы алюмогеля представляют собой гидраргиллит. Параллельно происходит адсорбция ионов и мицелл лигносульфонатов на микрокристаллах гидроокиси алюминия и алюмината натрия, приводящая к повышению дисперсности продуктов твердения и возрастанию прочности смесей.

Трехкальциевый алюминат. Поскольку трехкальциевый алюминат в самостоятельном виде не встречается, его синтезировали методом трехкратного обжига смеси известняка и технического глинозема в шахтной печи по известному режиму. Продолжительность твердения композиций, состоящих из синтезированного C_3A , СДБ ($\rho = 1,26 \text{ г/см}^3$) и воды, приводится на рис. 31. Интересная особенность этих композиций состоит в том, что после завершения индукционного периода, регулируемого соотношением СДБ/ C_3A твердение происходит очень быстро с формированием высокой прочности.

В табл. 16 приводятся экспериментальные данные, полученные нами совместно с учеными кафедры коллоидной химии МГУ, по влиянию СДБ на кинетику твердения смеси с 5% синтезирован-

Таблица 16. Влияние СДБ на кинетику формирования пластической прочности P_m , кгс/см²

| Продолжительность твердения | Содержание СДБ, % | | | | | |
|-----------------------------|-------------------|-------|-------|-------|------|-------|
| | 0,0 | 0,2 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 5,0 |
| 1 мин | 0,106 | 0,06 | 0,106 | 0,5 | 15,2 | 0,027 |
| 10 мин | 1,46 | 1,106 | 0,133 | 0,93 | 14,5 | 1,59 |
| 30 » | 2,90 | 0,13 | 0,186 | 1,46 | 18,1 | 26,0 |
| 1 ч | 3,62 | 0,106 | 0,172 | 0,725 | 21,0 | 33,3 |
| 2 » | 5,05 | 0,24 | 0,172 | 0,725 | 25,3 | 33,3 |
| 4 » | 8,00 | 0,24 | 0,239 | 1,74 | 26,8 | 47,5 |
| 7 » | 7,25 | 0,37 | 0,239 | 1,88 | 31,8 | 46,5 |
| 1 сутки | 11,5 | 1,33 | 0,8 | 3,62 | 29,0 | 58,0 |
| 2 » | 16,5 | 1,45 | 1,59 | 3,62 | 27,5 | 80,0 |
| 4 » | 11,5 | 2,17 | 2,9 | 5,8 | 29,0 | 87,0 |
| 7 » | 14,5 | 2,9 | 3,62 | 10,8 | 29,0 | 101,0 |

ного C_3A (остальное — кварцевый песок). Водотвердое отношение 0,3.

При малом содержании в смеси СДБ твердение, по сравнению с исходной смесью (без СДБ), замедляется, индукционный период возрастает. Этот эффект хорошо известен из строительной практики. Он связан с адсорбционным торможением СДБ процессов гидратации и структурообразования.

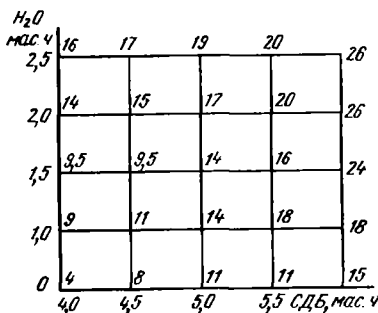


Рис. 31. Влияние количества СДБ и воды на продолжительность (мин) затвердевания композиции (по игле Вика) при постоянном количестве $C_3A = 5$ мас. ч.

При содержании СДБ более 1% наблюдается значительное ускорение твердения смеси. При 5% СДБ, т. е. при отношении $C_3A/SDB = 1$, после небольшого индукционного периода происходит быстрое нарастание прочности, величина которой после нескольких часов твердения в 6—7 раз превышает прочность смеси без СДБ. Это свидетельствует об активном участии лигносульфонатов в формировании прочности смесей, содержащих C_3A .

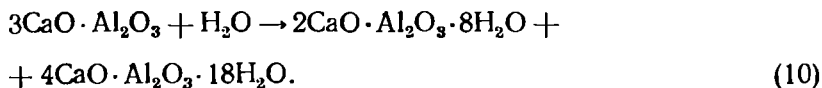
Синтез в шахтных печах чистого C_3A крайне трудоемок и неэкономичен. В связи с этим ЦНИИТмашем совместно с НИИце-

ментом и ВПТИтяжмашем разработана технология одно- и двух- ступенчатого синтеза специального отвердителя для формовочных смесей *, содержащего различное количество C_3A — от 35 до 95%.

Синтезированный отвердитель представляет собой продукт высокотемпературного спекания известьсодержащих и глиноземсодержащих материалов, взятых в соотношении от 2 : 1 до 3 : 1. В качестве глиноземсодержащего сырья могут применяться технический глинозем или дешевые природные материалы — боксит, глина, сталерафинировочные шлаки и др.

Выяснение механизма взаимодействия C_3A и лигносульфонатов СДБ, а также причин образования высокопрочных структур представляет как теоретический, так и практический интерес.

Взаимодействие трехкальциевого алюмината с водой происходит по следующей реакции:



Гидроалюминаты кальция образуются прежде всего на поверхностях исходных частиц C_3A , постепенно покрывая их сплошной пленкой. Новые фазы, возникающие за счет диффузии воды через образовавшуюся пленку, ослабляют ее и затрудняют срастание отдельных кристалликов.

Гидроалюминаты кальция, получающиеся по реакции (10) гексагональной формы, — метастабильны и с течением времени переходят в стабильную кубическую форму, что также вызывает снижение прочности. Поэтому прочность затворенного водой C_3A низка. При введении в смесь лигносульфонатов процессы гидратации и структурообразования замедляются вследствие адсорбции СДБ на поверхности частиц C_3A [68]. Кроме того, СДБ вызывает адсорбционную пептизацию и диспергирование частиц C_3A и новообразований, что, в свою очередь, ускоряет процессы структурообразования и повышает прочность смеси. Микроскопические наблюдения композиции C_3A [68] подтвердили эти взгляды. Соответствующие микрофотографии показаны на рис. 32.

Малые количества СДБ замедляют гидратацию и вызывают образование более крупных кристаллов гидроалюмината, чем в суспензии без СДБ. Для этого достаточно сравнить рис. 32, а, б (СДБ отсутствует) и рис. 32, в, г (малое количество СДБ). С увеличением содержания СДБ возрастает ее диспергирующее влияние на исходные частицы C_3A , которое уже заметно на рис. 32, д. После достаточно продолжительного твердения происходит чрезвычайно сильное измельчение кристалликов новой фазы (рис. 32, е), что и приводит к резкому увеличению прочности структуры.

* В работе кроме авторов книги принимали участие В. Г. Кузнецов, В. М. Бортник, В. А. Дмитриева и др.

По нашим данным, в присутствии лигносульфонатов метастабильные гексагональные кристаллики C_2AN_8 и C_4AN_{18} , покрытые адсорбционной пленкой, не переходят в кубические C_3AN_6 , и поэтому разупрочнения структуры не происходит.

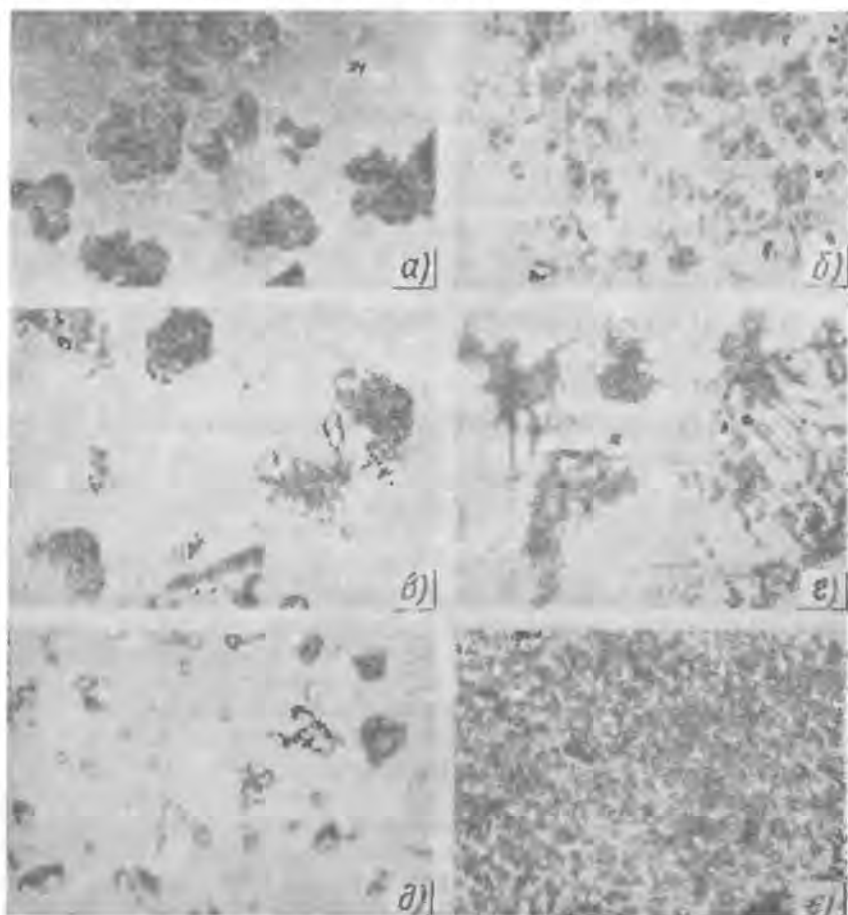


Рис. 32. Микрофотографии суспензий C_3A ($\times 400$):

a, б — 0,7%-ная суспензия в воде; *в, г* — 0,7%-ная суспензия в 0,01% растворе СДБ; *д, е* — 5%-ная суспензия в 10%-ном растворе СДБ [68]

3. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОТВЕРЖДЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМОЛ¹

В последние годы синтетические смолы мочевиноформальдегидного и фенолоформальдегидного класса находят все более широкое распространение в литейном производстве для при-

¹ Исследования проводились Л. Д. Снуловой при участии авторов книги.

Таблица 17. Физико-химические свойства смол

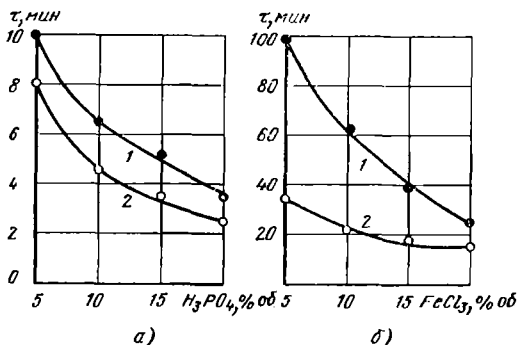
| Марка смолы | Содержание сухого остатка, %, не менее | Содержание свободного формальдегида, %, не более | pH | Вязкость по ВЗ-4, с | Плотность смолы, г/см ³ |
|-------------|--|--|---------|---------------------|------------------------------------|
| УКС | 67 | 1,2 | 8—9 | 70—80 | 1,26—1,27 |
| МФФ | 60 | 4,0 | 7—8 | 100—140 | 1,25—1,28 |
| КФ-10 | 68 | 0,5 | 7,7—8,0 | 60—80 | 1,26—1,27 |

готовления холоднотвердеющих смесей. Из применяемых в настоящее время разновидностей синтетических смол для получения жидких смесей интерес представляют мочевиноформальдегидные и мочевинофурановые смолы. Они растворимы в воде, способны отверждаться на воздухе различными катализаторами и относительно дешевы. Твердение синтетических смол в присутствии катализаторов происходит вследствие протекания во времени процессов поликонденсации и полимеризации.

Рассмотрим возможность использования синтетических смол для приготовления ЖСС на примере некоторых мочевиноформальдегидных и мочевинофурановых смол: МФФ, представляющей собой продукт совместной конденсации мочевины, формальдегида и фурфурола; КФ-10 (конденсированная фуриловая

Рис. 33. Зависимость продолжительности твердения смолы УКС от количества вводимого катализатора:

а — H_3PO_4 : 1 — 30%-ная концентрация; 2 — 45%-ная концентрация;
б — $FeCl_3$: 1 — 20%-ная концентрация; 2 — 30%-ная концентрация



смолы), содержащей 10% фурилового спирта, смолы УКС и модифицированной различным количеством фурилового спирта на стадии приготовления смолы. Физико-химические свойства смол приведены в табл. 17.

Мочевиноформальдегидные смолы могут отверждаться ортофосфорной, соляной, серной, щавелевой, лимонной кислотами, бензосульфокислотой, хлористыми солями и др. Все эти катализаторы отверждают смолу с достаточным индукционным периодом, после окончания которого наступает быстрый процесс поликонденсации. Композиция смола — катализатор превращается в резиноподобную, постепенно упрочняющуюся массу. По нашим данным, наиболее эффективными отвердителями для смол УКС, МФФ

и КФ-10, а также для смолы УКС, совмещенной с фуриловым спиртом, являются ортофосфорная, соляная кислота и хлористые соли, в первую очередь хлорное железо (FeCl_3).

На рис. 33 показана зависимость продолжительности затвердевания смолы УКС от количества и концентрации ортофосфорной кислоты (а) и хлорного железа (б). Плотность водного раствора смолы $1,16 \text{ г/см}^3$.

4. УСКОРЕНИЕ ТВЕРДЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Серьезным недостатком известных цементных смесей вообще и жидких цементных смесей в частности является длительный цикл затвердевания и, следовательно, медленный набор прочности смесей.

Для ускорения затвердевания цементных смесей обычно пользуются общеизвестными добавками, такими, как хлористый кальций, и другими аналогичными ускорителями твердения. При этом продолжительность твердения жидких цементных смесей (в остатке) можно сократить с 5—6 ч до 2—3 ч. В тех случаях, когда применяют более сильные ускорители твердения прочность смесей в первые часы и сутки твердения низка. Использование специальных цементов в составе формовочных смесей чаще всего малоэффективно и недостаточно экономично. Нами (совместно с В. Г. Кузнецовым) разработаны методы существенной интенсификации процессов твердения цементных смесей на обычном портландцементе с помощью сильных добавок — ускорителей.

Применяемые в настоящее время в строительной практике ускорители твердения [53, 54] по механизму действия на различные минералогические составляющие портландцемента можно разделить на четыре класса.

1. Добавки первого класса подразделяются на две группы. К первой — относятся соли, не содержащие одноименных с вяжущими ионов (поваренная соль, сернокислый и хлористый калий и др.). Они повышают растворимость силикатных составляющих цемента за счет изменения ионной силы раствора, вследствие чего ускоряется процесс твердения.

Добавки второй группы содержат одноименные с вяжущим ионы, например хлористый или азотнокислый кальций. В малых количествах они понижают растворимость вяжущих. Их ускоряющее воздействие на процесс твердения объясняют повышением скорости кристаллизации новообразований.

2. Добавки второго класса, в свою очередь, делятся на три группы. Первая группа включает вещества, вступающие с жидкой фазой цементного теста в реакции нейтрализации — снижающих щелочность среды. В эту группу входят кислоты, например HCl , и гидролизующиеся соли сильной кислоты и слабого основания,

Таблица 18. Ускорители твердения

| Вещество | Химическая формула | Количество до- бавки, % к мас- се цемента | Вещество | Химическая формула | Количество до- бавки, % к мас- се цемента |
|----------------------|---|---|-----------------------------|--|---|
| Жидкое стекло | $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ | 5—20 | Триэтаполамин | — | 0,1— |
| Хлористый кальций | CaCl_2 | 1—20 | Карбонаты щелочных металлов | — | 10 1—10 |
| Хлористый алюминий | AlCl_3 | 5 | Едкий натр | NaOH | 1—5 |
| Строительный гипс | $\beta\text{-CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ | 1—10 | Гипосульфит | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ | 1—10 |
| Высокопрочный гипс | $\alpha\text{-CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ | 1—10 | Алюминат | — | 1—10 |
| Сернокислый кальций | CaSO_4 | 1—5 | Соляная кислота | HCl | 1—5 |
| Азотнокислый кальций | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | 1—5 | Хлорное железо | FeCl_3 | 1—10 |
| Фтористый натрий | NaF | 1—5 | Сахар | — | 0,1— 20 |
| Сернокислый натрий | Na_2SO_4 | 1—5 | Меясса | — | 0,05— 5 |

например хлорное железо, сернокислый алюминий. Ко второй группе этого класса относятся соли, вступающие с гидроокисью кальция в обменные реакции с образованием труднорастворимых соединений, например карбонаты щелочных металлов, алюминат.

Третья группа наиболее многочисленна, включает вещества, взаимодействующие с алюминий- и железосодержащими минералогическими составляющими цемента с образованием труднорастворимых двойных, так называемых комплексных солей. К их числу относятся CaSO_4 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и др.

3. Третий класс включает добавки, представляющие собой готовые центры кристаллизации — затравки. Их рекомендуется применять в тех случаях, когда лимитирующей стадией процесса твердения является кристаллизация новообразований. Примерами таких добавок могут служить гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, некоторые гидросиликаты кальция и др.

Добавки четвертого класса в основном замедляют процесс твердения. Этот класс добавок представлен главным образом поверхностно-активными веществами, оказывающими пластифицирующее действие на бетон или вводимыми в бетон с целью его гидрофобизации и воздухововлечения.

Для выявления ускоряющего действия на твердение смесей с портландцементом нами были выбраны наиболее сильные добавки (табл. 18). Кроме того, проверяли группу полифосфатов,

относящихся к сильным ускорителям твердения портландцемента [65]: триполифосфат и гексаметафосфат натрия, полифосфорную кислоту, а также одно-, двух- и трехзамещенный фосфорнокислый натрий и фосфорнокислый кальций.

Наряду с ускорителями твердения рассматривали также возможность интенсификации процесса твердения за счет сухого и мокрого домола цемента, мокрого домола с различными ускорителями твердения — хлористым кальцием, карбонатами щелочных металлов, триэтаноламином; использование исходного цементного клинкера и пр. Добавки вводили в портландцемент марки 300—400 Белгородского и Подольского цементных заводов. Водоцементное отношение твердеющих композиций находилось в пределах 0,3—0,5.

Диаграммы твердения цементных растворов с наиболее сильными ускорителями приведены на рис. 34.

Первое место по интенсивности влияния на схватывание занимает алюминат, за ним следует гексаметафосфат натрия,

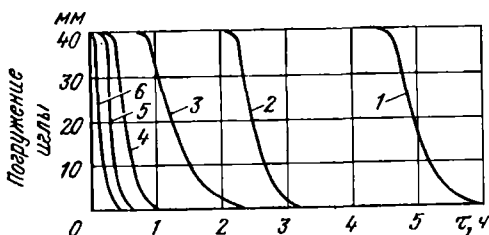


Рис. 34. Влияние различных ускорителей на продолжительность схватывания портландцемента:

1 — исходный; 2 — CaCl_2 ; 3 — жидкое стекло; 4 — карбонат щелочного металла; 5 — гексаметафосфат натрия; 6 — алюминат

карбонаты щелочных металлов, жидкое стекло, хлористый кальций. Недостаток алюмината — короткий индукционный период схватывания композиций.

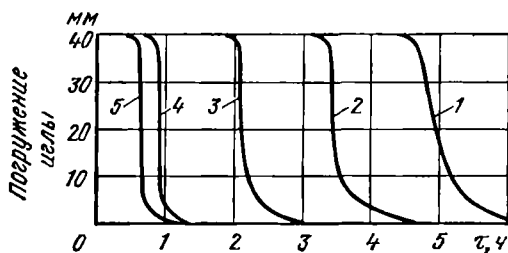


Рис. 35. Влияние различных способов домола портландцемента на продолжительность схватывания:

1 — исходный; 2 — сухой домол; 3 — мокрый домол; 4 — клинкер; 5 — мокрый домол с CaCl_2

На рис. 35 показано влияние на скорость схватывания различных способов интенсификации процесса твердения цемента. Там же приведена кривая схватывания клинкера, размолотого до удельной поверхности $3300 \text{ см}^2/\text{г}$. Мокрый домол цемента с хлористым кальцием и молотый клинкер дают наиболее существенное ускорение твердения. Однако приготовленный методом мокрого домола материал может храниться ограниченное время, вследствие

Таблица 19. Составы смесей и их физико-механические свойства

| № по пор. | Состав смесей, мас. ч. | | | | | | | Устойчивость пены, мин | Предел прочности при сжатии, кгс/см ² , через | | |
|-----------|------------------------|----------------|--------|------|----------|----------|------------------------|------------------------|--|-----|------|
| | Кварцевый песок | Портландцемент | ДС-РАС | Вода | Карбонат | Алюминат | Гексаметафосфат натрия | | 1 ч | 3 ч | 24 ч |
| 1 | 85 | 15 | 0,1 | 7,5 | — | — | — | 20 | Нет | Нет | 6,0 |
| 2 | 85 | 15 | 0,1 | 7,5 | — | — | 1,5 | 15 | 0,8 | 1,3 | 2,2 |
| 3 | 85 | 15 | 0,25 | 7,5 | — | 0,75 | — | 3 | 0,1 | 0,5 | 10,0 |
| 4 | 85 | 15 | 0,05 | 7,5 | 1,5 | — | — | 30 | 0,6 | 1,3 | 5,0 |
| 5 | 85 | 15* | 0,05 | 7,5 | 1,5 | — | — | 16 | 1,0 | 2,7 | 6,4 |

* Цемент домолот до удельной поверхности 4500 см²/г; исходная удельная поверхность 2550 см²/г.

чего пользоваться этим способом неудобно. Значительно активизирует портландцемент сухой домол.

Из приведенных данных следует, что для приготовления жидких цементных смесей можно пользоваться двумя основными способами интенсификации процесса твердения цемента:

применением сильных ускорителей твердения — алюмината, карбонатов щелочных металлов и гексаметафосфата натрия как в самостоятельном виде, так и в сочетании друг с другом;

применением цементного клинкера и сухого домола с одновременным введением в смесь ускорителей твердения.

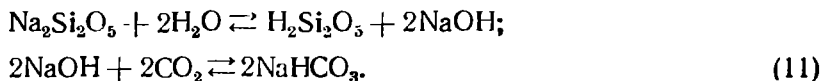
Результаты испытаний трех названных ускорителей твердения в составах жидких цементных смесей представлены в табл. 19. Гексаметафосфат натрия ускоряет твердение в первые часы, но снижает прочность после суточного твердения. Алюминат, заметно ускоряя твердение в начальный период и повышая суточную прочность, сильно снижает текучесть смеси. Карбонаты щелочных металлов ускоряют твердение и повышают текучесть. Из приведенных данных видно, что даже самые сильные ускорители твердения в смесях с портландцементом в самостоятельном виде оказываются недостаточно эффективными. По нашим данным более целесообразно пользоваться комбинированными ускорителями твердения. Лучшим вариантом является сочетание карбоната щелочного металла с алюминатом. Обе добавки представляют собой достаточно сильные ускорители твердения: алюминат ухудшает текучесть, а карбонат разжижает смесь. По своему действию эти добавки дополняют друг друга.

5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ САМОЗАТВЕРДЕВАНИЯ СМЕСЕЙ С ЖИДКИМ СТЕКЛОМ И ДВУХКАЛЬЦИЕВЫМ СИЛИКАТОМ

Существующие представления об особенностях твердения смесей на основе жидкого стекла

Принято считать, что твердение силикатных масс с жидким стеклом объясняется выделением из последнего коллоидного кремнезема. Образующийся гель служит связкой для частиц наполнителя и обуславливает тем самым процесс схватывания и твердения силикатных композиций.

В работе [36] установлено, что твердение смесей с жидким стеклом протекает по-разному, в зависимости от метода их обработки. При продувке смесей CO_2 твердение идет за счет разложения силиката натрия с образованием геля кремневой кислоты и бикарбоната натрия:



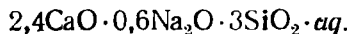
В основе этого процесса лежит гидролиз дисиликата натрия реакция (11).

При тепловом высушивании или другом способе обезвоживания смеси (подвяливание, вакуумирование) формирование прочности объясняется склеивающим действием обезвоженных пленок силиката натрия.

Жидкое стекло способно вступать в обменные реакции с солями щелочноземельных металлов и в первую очередь с солями кальция, к которым относится и двухкальциевый силикат. В результате реакции образуются труднорастворимые соединения, главным образом гидросиликаты кальция. По данным Э. Тило, хорошо растворимые нейтральные соли кальция, например CaCl_2 , осаждают из метасиликата натрия гидросиликат кальция CaH_2SiO_4 . Другие авторы отрицают образование силиката кальция, считая, что при взаимодействии концентрированных растворов жидкого стекла и CaCl_2 на границе раздела возникают пленки геля кремнекислоты.

Нет единого мнения и о механизме взаимодействия жидкого стекла с гидроокисью кальция.

П. Н. Григорьев и М. А. Матвеев отмечают, что реакция жидкого стекла с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ должна протекать с образованием силикагеля и гидросиликата кальция. Э. Тило считает возможным образование при этом двойных кальцийнатриевых гидросиликатов состава



Гидросиликаты кальция образуются и при гидратации безводных силикатов кальция, в частности составляющих портландцемента.

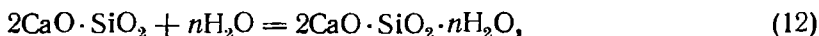
Изучая систему $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, Е. Флинт и З. Уэллс получили гидросиликаты, которым они приписывают структуру солей ортокремневой кислоты с различной степенью замещения:

$\text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$; CaH_2SiO_4 ; $\text{Ca}_3(\text{HSiO}_4)_2$; Ca_2SiO_4 .

В настоящее время установлено существование не менее десяти гидросиликатов с содержанием кальция от 0,5 до 3 молей на моль SiO_2 и с содержанием химически связанной воды 2—4 моля на моль SiO_2 .

Следует немного остановиться на поведении двухкальциевого силиката по отношению к воде. В литературе, как правило, отмечается, что в водной среде $\gamma-\text{C}_2\text{S}$ не проявляет вяжущих свойств, в то время как $\beta-\text{C}_2\text{S}$ этими свойствами обладает [5]. Однако исследованиями П. П. Будникова и Р. Д. Азелицкой установлено, что $\gamma-\text{C}_2\text{S}$ обладает вяжущими свойствами даже несколько большими, чем $\beta-\text{C}_2\text{S}$.

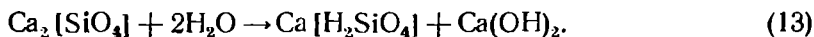
В. Ф. Журавлев указывает, что процесс взаимодействия двухкальциевого силиката с водой может происходить следующим образом:



где n очень близко к 2.

При действии больших количеств воды имеет место гидролиз (9), который может протекать до полного разложения на окислы. Если продукты реакции из системы не удаляются, гидролиз останавливается на промежуточной стадии с достижением равновесия.

Э. Тило указывает, что при всех до сих пор исследованных условиях $\gamma-\text{Ca}_2[\text{SiO}_4](\gamma-\text{C}_2\text{S})$ реагирует с водой преимущественно по уравнению



При 20° С гидролиз идет медленно; β — модификация по отношению к воде ведет себя до 100° С так же, как и $\gamma-\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$.

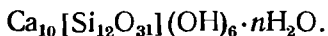
Кристаллическая природа безводных C_3S и $\beta-\text{C}_2\text{S}$ в составе цементного клинкера установлена давно, природу же гидросиликатов кальция долго установить не удавалось. Н. А. Торопов на основании микроскопических наблюдений процессов гидратации цементных силикатов кальция сделал лишь общий вывод о коллоидальной дисперсности образующихся гидросиликатов и выделения их в форме геля на поверхности частиц исходных безводных C_3S и $\beta-\text{C}_2\text{S}$.

Рентгеновскими и электронно-микроскопическими исследованиями гидросиликатов, образующихся при гидратации силикатов цементного клинкера, подтверждена кристаллическая природа гидросиликатов.

Среди гидросиликатов значительное место занимают волокнистые гидросиликаты, причем отдельные их представители имеют аналоги среди природных соединений. Так, однокальциевый гидросиликат CSH, низкотемпературный и гидротермальный, по составу аналогичен природному тобермориту. Состав его (по данным Ж. Калоузека) $4\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot aq$; основность гидросиликатов серии CSH (B) может изменяться в пределах 0,8—1,5 и установлено наличие четырех индивидуальных фаз состава: $\text{C}_4\text{S}_5 \cdot aq$, $\text{CS} \cdot aq$, $\text{C}_5\text{S}_4 \cdot aq$ и $\text{C}_4\text{S}_3 \cdot aq$.

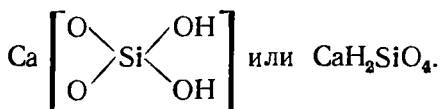
Хотя эти фазы при изучении рентгеновскими методами неотличимы друг от друга, они легко различаются на кривых дифференциально-термического анализа: с увеличением содержания кальция в составе гидросиликата экзотермический пик, наблюдаемый у $\text{CS} \cdot aq$ при 830°C , смещается в сторону более высоких температур.

В работе [8] состав тоберморита выражают формулой $\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2]\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. По данным Н. В. Белова и Х. С. Мамедова, формула тоберморита имеет следующий вид



Высокая удельная поверхность тоберморитоподобных гидросиликатов установлена Ж. Калоузеком, а также другими исследователями [94]. Оказалось, что удельная поверхность гидросиликатов зависит от метода ее определения. Удельная поверхность, определенная по адсорбции паров воды, в несколько раз превышает величину, полученную методом адсорбции азота. Величина удельной поверхности, определенная первым методом, находилась в пределах 244—376 м²/г; при определении вторым методом (адсорбция азота) удельная поверхность изменялась от 40—50 до 300 м²/г. Было установлено, что удельная поверхность гидросиликатов по адсорбции азота в большой степени зависит от водогвердого отношения и интенсивности перемешивания суспензий. В. Г. Красильников [32] нашел, что гидросиликаты невысокой основности (0,5 и 1,0) способны к объемному поглощению паров воды, что и является причиной повышенных величин удельной поверхности, полученных адсорбцией паров воды. В связи с этим данный метод непригоден для изучения удельной поверхности гидросиликатов.

Представляет интерес и вопрос о форме связанной воды в гидросиликатах кальция. Здесь также ряд исследователей высказывает предположение о том, что вода связана в гидросиликатах кальция в форме гидроксильных групп. Это подтверждается, в частности, исследованиями Э. Тило и др. В соответствии с этим, например, однокальциевый силикат состава $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{CSH})$ имеет структурную формулу



Другие исследователи не обнаружили в спектре тоберморита полос колебаний гидроксильных групп. Обезвоживание гидросиликатов при нагреве обычно показывает непрерывное удаление воды во всем интервале температур вплоть до 500—550° С при атмосферном давлении.

Перейдем теперь к непосредственному рассмотрению процессов твердения смесей, содержащих жидкое стекло и двухкальциевый силикат в виде феррохромового шлака или нефелинового шлама.

Изучая композиции жидкого стекла и нефелинового шлама применительно к жаростойким бетонам А. П. Тарасова и К. Д. Некрасов отмечают, что процесс взаимодействия жидкого стекла с СаО, вероятно, протекает таким образом, что СаО или Са(ОН)₂ разлагает силикат натрия жидкого стекла с образованием силикатов кальция.

По мнению В. И. Кавалеровой и П. И. Боженова, химическое взаимодействие в системе жидкое стекло — двухкальциевый силикат, если и имеет место, то в очень небольшой степени. Схватывание и твердение смесей объясняются главным образом выделением коллоидного кремнезема, который и является цементирующим веществом.

П. В. Черногоров и А. П. Никифоров [80], изучавшие механизм упрочнения жидкостекольных смесей с феррохромовым шлаком, считают, что твердение смесей является следствием адсорбции жидкого стекла на частицах шлака и коагулирования кремнезема жидкого стекла вместе с адсорбированным гидратом окиси кальция. Завершающим этапом упрочнения, по их мнению, является образование гидросиликатов кальция при химическом взаимодействии гидратированного кремнезема и гидрата окиси кальция.

И. В. Рыжков и В. С. Толстой [64] пришли к выводу, что твердение жидкого стекла и феррохромового шлака происходит в результате дегидратации жидкого стекла и гидролиза кальций-содержащих силикатов, вызывающих коагуляцию жидкого стекла.

Авторы работы [12] указывают, что процесс твердения жидкого стекла и двухкальциевого силиката «обусловлен в основном коагуляцией коллоидных частиц SiO₂ под воздействием гидролитически образующихся ионов Са⁺⁺».

При петрографических исследованиях продуктов твердения жидкого стекла и нефелинового шлама [84] была обнаружена микрокристаллическая фаза с показателем преломления 1,507, которая классифицирована как мезолит Na₂Ca₂SiOAl₆O₃₀·8H₂O.

В работе [28] процессы взаимодействия жидкого стекла с феррохромовым шлаком изучали с помощью петрографических, рентгеноструктурных и электронно-микроскопических методов исследования. Возникающие при этом взаимодействия новообразования классифицированы авторами статьи, как силикагель, на основании чего они пришли к выводу, что решающая роль в процессе твердения смесей на жидком стекле и шлаке принадлежит силикагелю.

Общий анализ существующих представлений о механизме твердения жидкого стекла с кальцийсодержащими соединениями, в частности с двухкальциевым силикатом, свидетельствует о том, что рассматриваемые системы весьма сложны, мало изучены, а взгляды на природу их твердения противоречивы. Тем не менее все известные точки зрения можно свести к двум основным гипотезам:

первая — твердение смесей на основе жидкого стекла и двухкальциевого силиката происходит в результате образования в системе геля кремневой кислоты, который является главной структурообразующей фазой;

вторая — твердение смеси является следствием образования гидросиликатов кальция.

При изучении природы твердения смесей нами экспериментальной проработке подвергались обе гипотезы.

Природу твердения смесей изучали совместно с кафедрой коллоидной химии МГУ¹.

Кинетику и механизм твердения исследовали на смесях, в основном не содержащих поверхностно-активных веществ. В состав смесей входили: наполнитель — кварцевый песок К020, связующее жидкое стекло переменного модуля, изменявшегося в интервале от 1,0 до 3,4; отвердитель — двухкальциевый силикат в чистом синтезированном виде или в виде феррохромового шлака (около 75% C_2S) и вода. Жидкой консистенции смеси достигали повышенным содержанием жидкой фазы, состоящей из жидкого стекла и воды. Количество жидкой составляющей выбирали исходя из необходимости получения седиментационно устойчивых (нерасплаивающихся) паст. Общий объем жидкой фазы был постоянным и составлял 20—24 мл на 100 г сухой смеси. Количество жидкого стекла и двухкальциевого силиката в смесях варьировали в широких пределах: для жидкого стекла от 4 до 20 мл (от 6 до 30% от массы сухой смеси), для двухкальциевого силиката от 4 до 13%. Эта смесь названа нами экспериментальной.

Применяли как техническое жидкое стекло, так и чистые, специально синтезированные силикаты натрия. Характеристика этих образцов жидкого стекла приведена в табл. 20.

Выявленные при изучении приведенных выше составов смесей закономерности в ряде случаев проверяли на типовых составах жидких самотвердеющих смесей, именуемых нами далее техническими.

При изучении природы твердения были использованы химические методы исследований, нефелометрические, рентгеновские, электронно-микроскопические исследования, дифференциальный термический и петрографический анализы.

¹ От МГУ руководство работами осуществлялось О. И. Лукьяновой, от ЦНИИТмаша — П. А. Борсуком.

Таблица 20. Характеристика образцов изучавшегося стекла

| Стекло, модуль | Плотность, г/см ³ | Содержание Na ₂ O, % | Концентрация Na ₂ O, моль/л | Содержание SiO ₂ , % | Концентрация SiO ₂ , моль/л | Содержание сухих веществ, % |
|------------------|------------------------------|---------------------------------|--|---------------------------------|--|-----------------------------|
| Техническое: | | | | | | |
| M = 2,88 | 1,496 | 11,60 | 2,80 | 33,40 | 8,35 | 45 |
| M = 2,81 | 1,470 | 11,40 | 2,70 | 31,20 | 7,60 | 42 |
| Синтезированное: | | | | | | |
| M = 1 | 1,368 | 14,50 | 3,22 | 14,50 | 3,31 | 29 |
| M = 2 | 1,348 | 10,70 | 2,32 | 21,30 | 4,80 | 32 |
| M = 3,4 | 1,229 | 6,40 | 1,26 | 21,60 | 4,45 | 28 |

Химические методы исследований применяли для определения состава жидкой фазы при изучении химического взаимодействия между жидким стеклом и двухкальциевым силикатом или феррохромовым шлаком. В жидкой фазе определяли содержание Na₂O и SiO₂ в процессе твердения смесей.

Кинетику растворения силикатов кальция в растворах силиката натрия изучали в разбавленных и концентрированных суспензиях, которые готовили в термостатических условиях (при 20° С). Растворение силиката кальция контролировали периодическим отбором проб суспензии, отделением жидкой фазы центрифугированием с анализом ее на содержание кальция комплексометрическим методом.

Жидкую фазу в концентрированных суспензиях отделяли в специальной стальной пресс-форме под давлением до 40 кгс/см². Суспензию предварительно тщательно перемешивали для разрушения дисперсной структуры, возникавшей в процессе твердения.

Удельную поверхность новообразований определяли методом низкотемпературной адсорбции азота.

Рентгеновские исследования выполняли порошковым методом с использованием ионизационных счетчиков и автоматической записи дебаграмм. Для анализа брали образцы смесей, состоящих из водных растворов силиката натрия и двухкальциевого силиката после их длительного твердения (в течение 10 суток). Отобранные для анализа образцы отделяли от водной фазы и высушивали в вакуумном шкафу при 80—90° С.

Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопе JEM—5у при ускоряющем напряжении 80 кВ с увеличением от 13 000 до 27 000. В отдельных случаях применяли увеличение до 80 000 (разрешение 10 Å).

Образцы новообразований для устранения выщелачивания водой гидросиликатов и карбонизации на воздухе обрабатывали водными растворами этилового спирта (1 : 1). Затем их в виде

суспензий наносили пульверизацией на угольные пленки — подложки.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) выполняли на фотографирующем пирометре Курнакова.

Возможные пути и условия взаимодействия между жидким стеклом и двухкальциевым силикатом

Прежде всего необходимо рассмотреть возможность твердения смесей вследствие связывания воды двухкальциевым силикатом C_2S при его гидратации или гидролизе с одновременным обезвоживанием жидкого стекла. Такую возможность исключить нельзя, так как с одной стороны C_2S представляет собой минералогическую составляющую цементного вяжущего, твердеющего при затворении водой, с другой — известна способность жидкого стекла и смесей на его основе затвердевать при удалении из связующего воды сушкой, вакуумированием и пр.

По данным В. Ф. Журавлева, C_2S , по сравнению с другими составляющими цемента, имеет наименьшую склонность к гидратации.

Степень гидратации цементных минералов через 7 дней следующая:

| Формула минерала | C_2S | C_3S | C_4AF | C_3A |
|---------------------------------|--------|--------|---------|--------|
| Степень гидратации, % | 10,7 | 45,9 | 71,0 | 81,6 |

О. П. Мчедлов-Петросян отмечает, что скорость гидратации цемента в щелочной среде заметно повышается, особенно в первые часы. Результаты наших опытов по определению степени гидратации обеих модификаций C_2S (оцениваемой величиной потерь при прокаливании) в водной (нейтральной) и щелочной среде при $pH = 11$, близкой по щелочности к жидкому стеклу, приведены в табл. 21.

Как видим, в щелочной среде степень гидратации C_2S несколько выше, чем в нейтральной (водной), однако в обоих случаях она незначительна.

Кроме того, расчеты показывают, что при взаимодействии $2CaO \cdot SiO_2$ с водой и образовании гидроксиды кальция и силикатов кальция, по реакции (13), может связываться меньше 1% воды.

Отсюда можно сделать вывод, что гидратация двухкальциевого силиката не играет существенной роли в процессе твердения смесей.

Рассмотрим первую гипотезу, объясняющую твердение системы жидкое стекло — двухкальциевый силикат образованием геля кремневой кислоты.

Р. Айлер [1] отмечает, что образование геля кремневой кислоты может происходить в щелочной среде при $pH = 10,5-10,7$ и ниже. Исследования условий гелеобразования в системе сили-

Таблица 21. Потери при прокаливании (%) после различной продолжительности гидратации C_2S в водной и щелочной среде

| Продолжительность гидратации, ч | Водная среда | | Щелочная среда | |
|---------------------------------|---------------|--------------|----------------|--------------|
| | $\gamma-C_2S$ | $\beta-C_2S$ | $\gamma-C_2S$ | $\beta-C_2S$ |
| 0,0 | 0,17 | 0,18 | 0,21 | 0,49 |
| 0,5 | 0,21 | 0,21 | — | 1,01 |
| 1,0 | — | 0,24 | 0,17 | 1,01 |
| 2,0 | 0,27 | 0,49 | 0,25 | 1,07 |
| 4,0 | 0,27 | 0,87 | 0,31 | 1,21 |
| 6,0 | 0,68 | 0,90 | 0,33 | 1,26 |

Таблица 22. Значения pH смеси в процессе ее твердения

| Время от начала приготовления смеси, мин | pH | Примечания |
|--|-------|------------------|
| 5 | 11,8 | — |
| 15 | 11,02 | Начало твердения |
| 32 | 11,01 | Смесь затвердела |
| 64 | 11,08 | То же |
| 110 | 11,04 | » |
| 180 | 11,30 | » |
| 300 | 11,10 | » |

кат натрия — соляная кислота — вода, выполненные О. И. Лукьяновой, показали, что граница гелеобразования наблюдается при достижении $pH = 10,9$. Следовательно, при значениях $pH > 10,9$ гелеобразование не может иметь места. Так как водные растворы силиката натрия с $M = 2,5 \div 2,9$, обычно применяющегося для изготовления жидких смесей, всегда имеют величину pH больше 11, то в случае образования геля кремневой кислоты при твердении смесей должно наблюдаться снижение pH до 10,9 и менее. В связи с этим нами проводились многочисленные измерения величины pH в процессе твердения смеси с помощью водных вытяжек по общепринятой методике. Часть экспериментальных данных приведена в табл. 22.

Концентрация водородных ионов в смеси как на ранних, так и на поздних стадиях твердения остается практически неизменной и не опускается ниже 11. Следовательно, для образования геля кремневой кислоты в наших системах нет необходимых условий.

Гель кремневой кислоты хорошо изучен. Характерной его особенностью является очень большая величина удельной поверхности. По данным Р. Айлера [1], О. М. Джигит и др., удельная поверхность силикагеля колеблется в основном в пределах 300—600 м²/г. Как показали дальнейшие исследования, продукты реакции между жидким стеклом и двухкальциевым силикатом также выделяются в гелеобразном состоянии.

Исследования семи образцов новообразований, проведенные О. И. Лукьяновой методом низкотемпературной адсорбции азота, показали, что величина их удельной поверхности в основном находится в пределах 30—50 м²/г, т. е. она на порядок меньше, чем у силикагеля и примерно равна удельной поверхности гидросиликатов. Удельная поверхность новообразований в рассматриваемых смесях не является достаточно чувствительной характеристикой, способной четко отразить все изменения в системе,

ввиду ее сложности. Тем не менее это является еще одним доказательством того, что продуктом твердения жидкого стекла и двухкальциевого силиката не может быть гель кремневой кислоты. Следовательно, первая гипотеза, основанная на образовании в системе геля кремневой кислоты, по нашему мнению, является несостоятельной.

Перейдем теперь к рассмотрению второй гипотезы — условий гидросиликатного твердения.

Условия физико-химического взаимодействия между жидким стеклом и двухкальциевым силикатом с образованием гидросиликатов кальция

С увеличением содержания в смеси жидкого стекла или двухкальциевого силиката пластическая прочность и скорость твердения возрастают. Индукционный период твердения с повышением содержания жидкого стекла удлиняется, с увеличением количества отвердителя сокращается.

На рис. 36 показано влияние модуля жидкого стекла на кинетику твердения экспериментальной смеси. Чем выше модуль, тем больше скорость твердения, короче индукционный период и тем больше конечные прочности. При модуле жидкого стекла, равном 1, твердение смесей практически отсутствует.

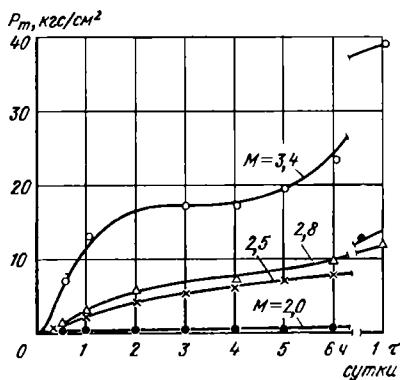


Рис. 36. Влияние модуля жидкого стекла на кинетику твердения экспериментальной смеси при 7% C_2S . Содержание силиката натрия в жидкой фазе 10 мл

Химическое взаимодействие между жидким стеклом и двухкальциевым силикатом. Полученные нами и представленные на рис. 37 экспериментальные данные свидетельствуют о химическом взаимодействии в процессе твердения между связующим и отвердителем. При этом из жидкой фазы происходит поглощение как SiO_2 , так и Na_2O , причем SiO_2 поглощается в большей степени, чем Na_2O , в результате чего модуль жидкой фазы снижается. Наиболее интенсивное поглощение происходит в первые часы твердения.

С течением времени скорость поглощения замедляется. Почти во всех случаях поглощение SiO_2 составляет около 62—77% от общего количества и, как показали исследования, не зависит ни от содержания в исходной смеси жидкого стекла, ни от количества двухкальциевого силиката. Na_2O снижается в жидкой фазе в среднем на 12—30%. Поглощение из жидкой фазы SiO_2 и Na_2O свидетельствует об образовании новых соединений, в со-

став которых входят SiO_2 и Na_2O . Рентгеновскими исследованиями установлено, что в протекающих реакциях принимает участие также и двухкальцевый силикат, количество которого в процессе твердения смеси постепенно убывает.

На рис. 38 показана кинетика изменения состава жидкой фазы в процессе твердения смеси в зависимости от величины исходного модуля жидкого стекла при содержании 7% двухкальцевого силиката. Чем выше модуль, тем с большей скоростью меняется состав жидкой фазы и тем интенсивнее идет процесс твердения.

Наглядное представление о непосредственной связи между кинетикой поглощения SiO_2 из жидкой фазы и кинетикой структурообразования в смеси дает рис. 39. Поглощение SiO_2 из жидкой фазы в течение индукционного периода отсутствует. Начало твердения смеси совпадает с началом поглощения SiO_2 . Ход соответствующих кривых в процессе твердения аналогичен.

Проведенные исследования убедительно свидетельствуют о том, что твердение смеси является результатом химического взаимо-

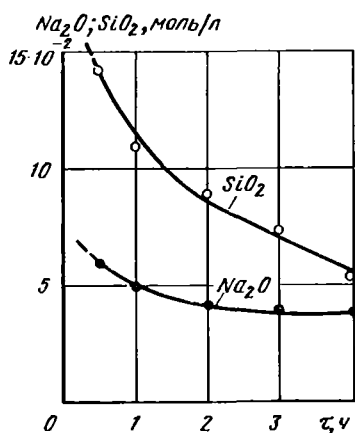


Рис. 37. Кинетика поглощения SiO_2 и Na_2O из жидкой фазы в процессе твердения

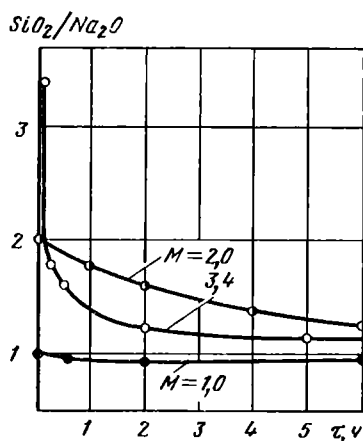
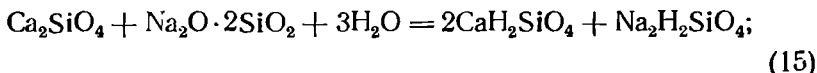
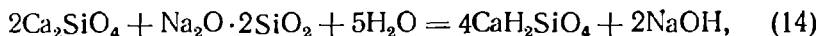


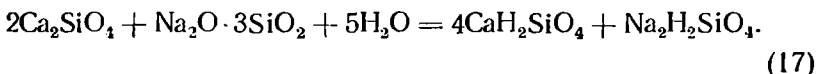
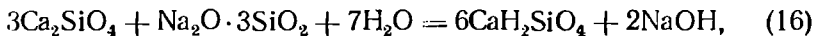
Рис. 38. Кинетика изменения $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ в жидкой фазе экспериментальных смесей с различным исходным модулем жидкого стекла

действия между жидким стеклом и двухкальцевым силикатом, протекающего с образованием новых соединений. Предполагая, что между силикатами натрия и кальция протекают обменные реакции и что продуктами этих реакций являются низкоосновные гидросиликаты кальция ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 \approx 1$), можно представить несколько гипотетических реакций для силиката натрия различного модуля:

для жидкого стекла ($M = 2,0$)



для жидкого стекла ($M = 3,0$)



Такие же реакции могут быть написаны и для жидкого стекла другого модуля. Реакции (14) и (16) приводятся для случая, когда взаимодействие между компонентами идет до конца, до полного расходования SiO_2 из жидкого стекла. Реакции (15) и (17) заканчиваются на промежуточной стадии, когда модуль оставшегося жидкого стекла становится близким к 1. Если судить по результатам приводившихся выше анализов жидкой фазы

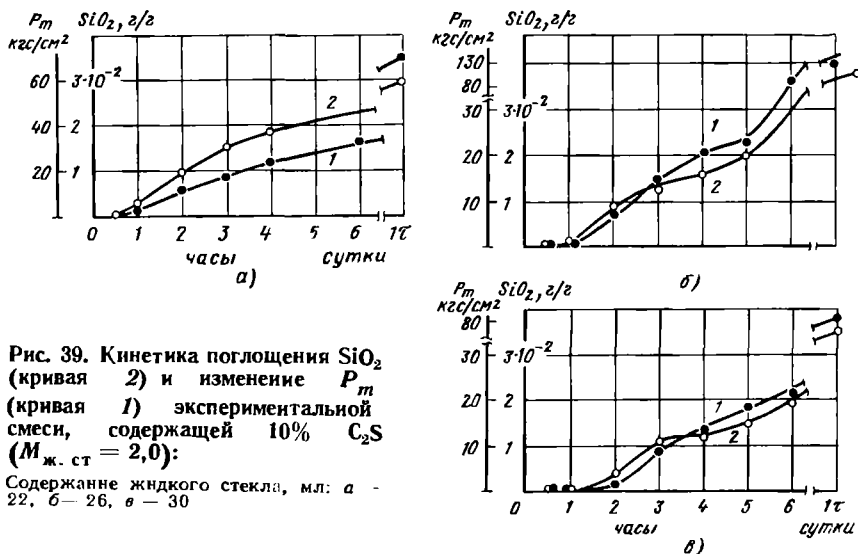


Рис. 39. Кинетика поглощения SiO_2 (кривая 2) и изменение P_m (кривая 1) экспериментальной смеси, содержащей 10% C_2S ($M_{\text{ж.ст}} = 2,0$):

Содержание жидкого стекла, мл: а - 22, б - 26, в - 30

в процессе твердения смеси, то схемы (15) и (17), по-видимому, более правильно описывают протекание реакций в реальных системах.

Расчет по стехиометрической реакции (17) для чистого C_2S и жидкого стекла $M = 3,0$ с плотностью 1,5 показывает, что для получения одноосновного гидросиликата кальция на 1 г C_2S необходимо взять 1,59 г жидкого стекла, или 1,06 мл.

Приближенные стехиометрические расчеты по реакции (17) для технических (типовых) смесей с 5% феррохромового шлака,

содержащего примерно 75% C_2S и 6 мас. ч. жидкого стекла ($M = 3,0$; $\rho = 1,5$ г/см³) на 100 мас. ч. сухих компонентов, дают следующие результаты.

Для получения одноосновного гидросиликата кальция на 5 мас. ч. феррохромового шлака (или 3,75 мас. ч. C_2S) потребуется 5,95 \approx 6 мас. ч. жидкого стекла при условии, что прореагирует 100% C_2S . Если учесть, что на самом деле прореагирует не более 70% C_2S , тогда для получения такого гидросиликата потребуется только около 4,15 мас. ч. жидкого стекла. По приближенным расчетам, при указанном выше составе технической смеси и при условии, что в реакции принимает участие около 70% C_2S , основность $\left(\frac{CaO}{SiO_2}\right)$ равновесных гидросиликатов кальция, образующихся в процессе реакции, будет близкой 0,75 или отношение в них $\frac{SiO_2}{CaO} \approx 1,35$.

Следует отметить, что во всех рассмотренных случаях подразумевается конечный, равновесный состав гидросиликатов, который может быть достигнут после выдержки смесей в течение нескольких суток, а то и недель.

При дальнейшем исследовании условий взаимодействия силикатов натрия и кальция и определении примерного состава новообразований как по поглощению CaO , SiO_2 , Na_2O , так и химическим анализом образовавшихся осадков было установлено, что состав их меняется в широких пределах. Недостаток силиката натрия по сравнению со стехиометрическим количеством вызывает повышение основности гидросиликата кальция. Избыток силиката натрия ведет к увеличению содержания кремнезема в составе гидросиликата и одновременно к вхождению Na_2O в его состав.

Растворение силикатов кальция в растворах силиката натрия. Для раскрытия и понимания природы протекающих при твердении физико-химических процессов целесообразно рассмотреть нашу систему связующее — отвердитель с позиций современной кристаллизационной теории твердения неорганических вяжущих веществ.

Напомним, что согласно этой теории необходимой стадией твердения является растворение исходного вяжущего в водной фазе системы с образованием пересыщенных растворов и последующим выкристаллизовыванием из этих растворов новообразования. Часто эта стадия является определяющей для последующего процесса твердения. В связи с этим была изучена кинетика растворения силикатов кальция в растворах силиката натрия.

Изучали влияние на скорость растворения силиката кальция его количества, концентрации и модуля силиката натрия; определяли также предельную концентрацию пересыщенного раствора.

Кинетика растворения $\beta-C_2S$ в водном растворе силиката натрия различной концентрации представлена на рис. 40. Для сравнения там же приведена растворимость силиката кальция

в чистой воде (кривая 1). Из анализа приведенных на рисунке кривых можно сделать ряд важных заключений:

растворимость двухкальцевого силиката в растворах силиката натрия во много раз больше, чем в чистой воде;

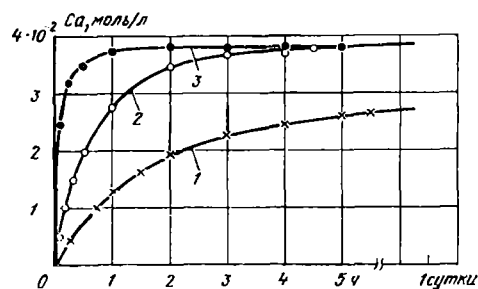
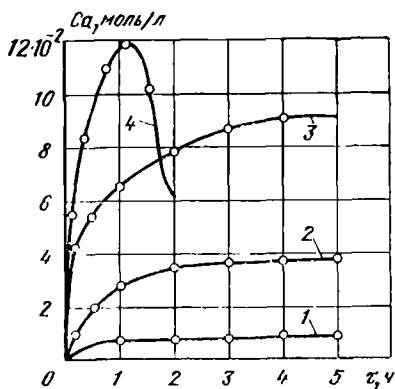
растворимость C_2S возрастает с повышением концентрации силиката натрия в растворе;

наибольшая скорость растворения наблюдается в начале процесса; по мере насыщения раствора скорость растворения уменьшается;

при высоком содержании C_2S (кривая 4) концентрация кальция в растворе после достижения максимума начинает падать, что свидетельствует об образовании и выделении новой фазы.

На рис. 41 показано влияние на кинетику растворения C_2S количества последнего. С увеличением содержания C_2S растворимость его возрастает до тех пор, пока она не достигнет предельной, о чем свидетельствует слияние кривых растворимости при различных навесках C_2S . Одновременно повышается и скорость растворения. В том же направлении оказывает влияние и увеличение

удельной поверхности силиката кальция, так как и в том и в другом случаях возрастает общая поверхность силиката кальция, участвующая в растворении.



Учитывая способность двухкальцевого силиката к высокой растворимости в силикатах натрия с образованием пересыщенных растворов, можно было предположить, что подобными свойствами обладают и другие кальцийсодержащие соединения. На рис. 42 показана зависимость кинетики растворения C_3S и C_2S и их предельной растворимости от концентрации силиката натрия. Обра-

щает на себя внимание, что величина предельной растворимости одинакова для C_3S и C_2S , т. е. она не зависит от природы Са-фазы при одной и той же концентрации силиката натрия. Различия между ними наблюдаются только в скорости растворения: для C_3S она больше, чем для C_2S . Аналогичным образом ведет себя в растворах силиката натрия и $Ca(OH)_2$ с тем лишь отличием, что скорость его растворения из-за высокой удельной поверхности еще больше. Удельная поверхность $Ca(OH)_2$ на порядок выше удельной поверхности C_2S и C_3S .

До сих пор мы рассматривали растворимость кальциевых соединений в разбавленных суспензиях при низкой концентрации силиката натрия, в то время как для нас важно знать растворимость силикатов кальция в концентрированных суспензиях с повышенным содержанием жидкого стекла, приближающихся к типовым составам смесей.

На рис. 43 показана зависимость растворимости силиката кальция от концентрации жидкого стекла (выраженной концентрацией SiO_2 в растворе) и его модуля. Концентрации $SiO_2 =$

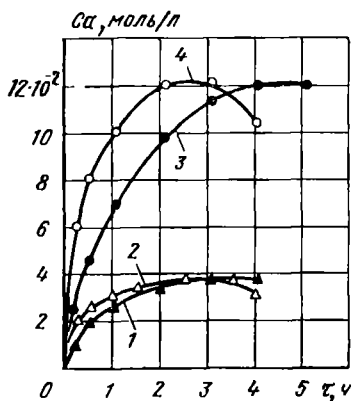


Рис. 42. Зависимость кинетики растворения силикатов кальция и их предельной растворимости от природы Са-фазы при различной концентрации силиката натрия ($M = 3, 4$):

Концентрация SiO_2 , моль/л: 1 и 2 — $20 \cdot 10^{-2}$; 3 и 4 — $60 \cdot 10^{-2}$; 1 и 3 — C_2S ; 2 и 4 — C_3S . Навеска Са — силикат: 1 и 2 — 3 г; 3 и 4 — 4 г

$= 5,0-5,5$ моль/л примерно равны содержанию силиката натрия в типовых составах ЖСС. В табл. 23 приводятся предельные концентрации кальция для трех кальциевых соединений (C_2S , C_3S и $Ca(OH)_2$) при близких концентрациях силиката натрия для различных модулей.

На рис. 43 можно выделить три области концентраций. В первой — с увеличением концентрации силиката натрия (область

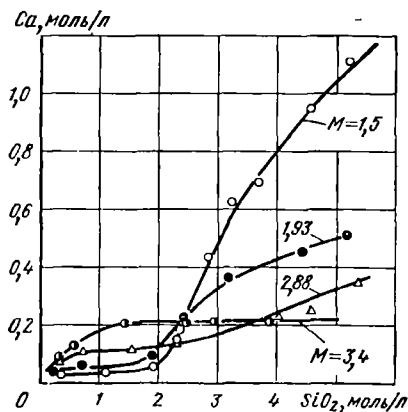


Рис. 43. Зависимость предельной концентрации Са от концентрации силиката натрия (по содержанию SiO_2) при различном модуле

Т а б л и ц а 23. Предельная концентрация СаО в растворах силиката натрия различного модуля

| Исходная Са-фаза | $M_{ж. ст} = 1,5$ | | | $M_{ж. ст} = 1,98$ | | | $M_{ж. ст} = 3,4$ | | |
|---------------------|----------------------|------------------|-------------|--------------------|------------------|-------------|-------------------|------------------|-------------|
| | Концентрация, моль/л | | | | | | | | |
| | Na ₂ O | SiO ₂ | СаО | Na ₂ O | SiO ₂ | СаО | Na ₂ O | SiO ₂ | СаО |
| | исходная | | пре-дельная | исходная | | пре-дельная | исходная | | пре-дельная |
| C ₂ S | 1,53 | 2,30 | 0,165 | 1,15 | 2,28 | 0,209 | 0,705 | 2,4 | 0,2 |
| C ₃ S | 1,54 | 2,32 | 0,170 | 1,19 | 2,36 | 0,207 | 0,705 | 2,4 | 0,2 |
| Ca(OH) ₂ | 1,57 | 2,35 | 0,172 | 1,16 | 2,30 | 0,20 | 0,705 | 2,4 | 0,2 |
| C ₂ S | 2,06 | 3,1 | 0,620 | 1,54 | 3,05 | 0,36 | 0,83 | 2,82 | 0,2 |
| C ₃ S | 3,34 | 5,0 | 1,1 | 2,55 | 5,05 | 0,5 | 1,17 | 3,98 | 0,22 |

малых концентраций до 1 моль/л SiO₂) растворимость кальция возрастает для всех модулей. В интервале средних концентраций (примерно 1—2 моль/л SiO₂) растворимость кальция для одного и того же модуля не изменяется с повышением концентрации. Для этих концентраций растворимость кальция тем больше, чем выше модуль. При высоких концентрациях силиката натрия (>2 моль/л SiO₂) для всех модулей, кроме $M = 3,4$, наблюдается заметное возрастание растворимости кальция по мере повышения концентрации. В этой области растворимость кальция тем больше, чем ниже модуль. Исключение составляет лишь стекло ($M = 3,4$), для которого предельная растворимость кальция практически не зависит от концентрации силиката натрия в широком интервале — от 1,5 до 5 моль/л и более SiO₂.

Данные табл. 23 подтверждают независимость величины предельной растворимости от природы кальциевых соединений (C₂S, C₃S, Ca(OH)₂). Она определяется только концентрацией и модулем жидкого стекла.

Обычно после достижения предельной концентрации кальция в жидкой фазе начинают выделяться новообразования — формируется прочность смеси; при этом концентрация кальция в жидкой составляющей снижается. Представление о связи процесса твердения с изменением концентрации кальция в жидкой фазе дают кривые рис. 44, построенные для двух смесей с различным содержанием растворимого стекла. Легко заметить, что на кривых максимум концентрации кальция совпадает с концом индукционного периода для обоих составов смесей. Кроме того, для достижения более высокой предельной концентрации кальция при повышенном содержании жидкого стекла требуется больше времени, что соответствует более продолжительному индукционному периоду твердения смеси.

Образование новой фазы в процессе взаимодействия силикатов натрия и силикатов кальция было установлено также и с помощью

нефелометрических исследований, результаты которых представлены на рис. 45. Повышение оптической плотности свидетельствует об образовании новой фазы — гидросиликатов кальция. Некоторое запаздывание формирования прочности в начальный момент

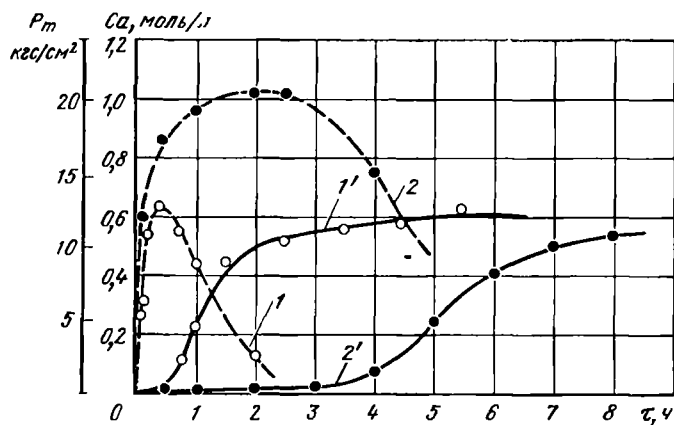


Рис. 44. Изменение концентрации кальция в жидкой фазе в процессе твердения смеси ($M_{ж. ст} = 1,5$; 7% C_2S):

1 — C_{Ca} моль/л; 1' — P_m , кгс/см²; $C_{SiO_2} = 3,38$ моль/л; 2 — C_{Ca} , моль/л; 2' — P_m , кгс/см²; $C_{SiO_2} = 4,84$ моль/л

объясняется тем, что образование сплошной дисперсной структуры начинается только после накопления в системе достаточного количества новой фазы.

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что первой стадией взаимодействия жидкого стекла и силиката кальция является растворение последнего в силикате натрия, причем величина этой растворимости во много раз больше величины растворимости силиката кальция в чистой воде. При этом образуются пересыщенные по отношению к новообразованиям метастабильные растворы с высоким содержанием кальция. Высокая растворимость кальция является основной причиной большой скорости твердения композиций жидкое стекло — силикат кальция.

Было показано также, что высокая растворимость кальция в растворах силиката натрия не зависит от природы кальциевых соединений (C_2S , C_3S , $Ca(OH)_2$). Она определяется лишь концентрацией и модулем жидкого

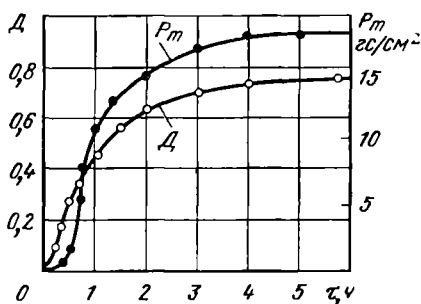


Рис. 45. Кинетика изменения оптической плотности D и P_m :

$M_{ж. ст} = 2,81$; $\gamma - C_2S$; концентрация $SiO_2 = 2,28$ моль/л; $CaO = 0,10$ моль/л

стекла, т. е. является свойством самих растворов силиката натрия.

Выявленные закономерности имеют также важное прикладное значение, так как, с одной стороны, указывают на возможность применения в качестве отвердителей не только двухкальциевого силиката, но и других соединений кальция, в частности трехкальциевого силиката или содержащих его материалов, например портландцемента, а, возможно, и гидрокиси кальция. С другой стороны, закономерности, выявленные при изучении кинетики растворения силикатов кальция в жидком стекле, дают возможность раскрыть природу одного из основных технологических свойств ЖСС — индукционного периода твердения и указывают пути его регулирования.

Комплексные исследования природы новообразований

Рентгеновские исследования. Содержание в смеси двухкальциевого силиката в процессе его взаимодействия с жидким стеклом определялось рентгеновским методом путем количественного сравнения высоты над фоном характерного для C_2S дифракционного максимума с $d = 2,78 \text{ \AA}$ в твердеющем образце смеси и в эталонном порошке C_2S . Установлено, что в смеси, содержащей 7% C_2S и повышенное количество (18 мл) высокомодульного жидкого стекла при общем содер-

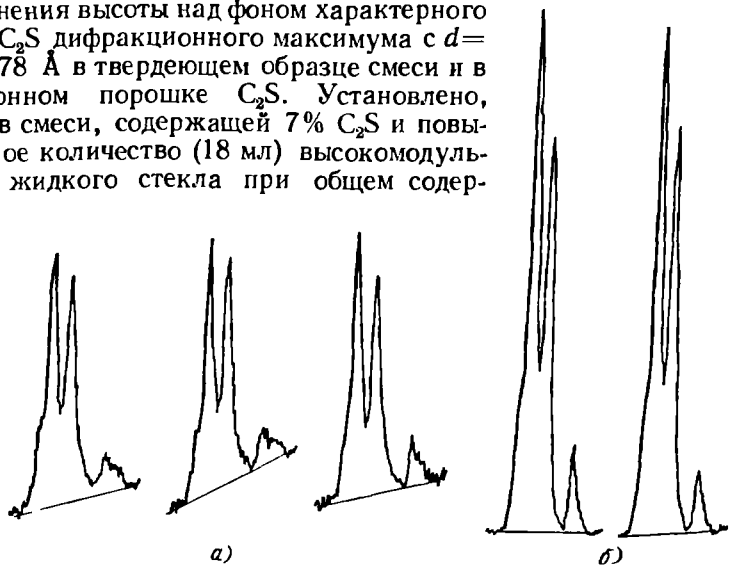


Рис. 46. Рентгенограммы C_2S в образце после 6-часового твердения (а) и в эталоне (б)

жании жидкой фазы 30 мл, после твердения в течение 6 ч прореагировало около 52% двухкальциевого силиката. Рентгенограммы образцов представлены на рис. 46. Через сутки в этой смеси остается непрореагировавшим более 40% C_2S .

На рис. 47 показаны рентгенограммы образцов гидросиликатов с известным молярным отношением окислов, образовавшихся

при взаимодействии C_2S с жидким стеклом в разбавленных суспензиях при высоком общем содержании SiO_2 . При взаимодействии с жидким стеклом ($M = 2$) в течение трех суток образовался хорошо закристаллизовавшийся гидросиликат состава $CaO \cdot 1,48SiO_2 \cdot 0,36Na_2O \cdot aq$ (кривая 2). На рентгенограмме виден четко выраженный максимум с $d = 3,0$ Å, положение которого соответствует известной дифракционной картине для низкотемпературного тоберморитоподобного гидросиликата кальция. Со стеклом $M = 3,4$ после суточного твердения образовался рентгеноаморфный гель состава $CaO \cdot 1,83SiO_2 \cdot 0,2Na_2O \cdot aq$ (кривая 1).

На рис. 48 приведены рентгенограммы различных составов низкоосновных (тоберморитоподобных) гидросиликатов, полу-

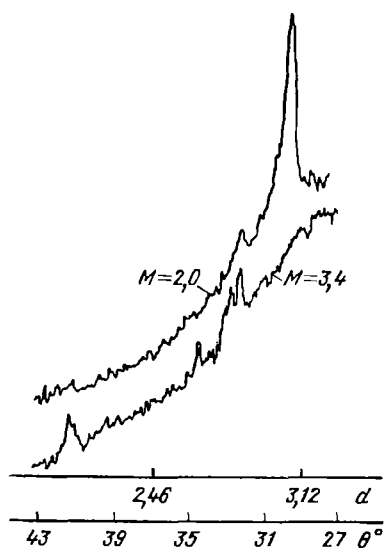


Рис. 47. Рентгенограммы образцов гелей, полученных при взаимодействии C_2S с жидким стеклом различного модуля

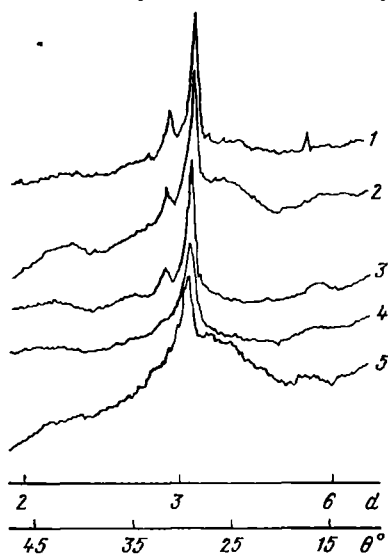


Рис. 48. Рентгенограммы тоберморитоподобных гидросиликатов, полученных при взаимодействии жидкого стекла ($M = 3,14$) и C_3S :
 1 — $CaO \cdot 0,617SiO_2 \cdot 0,0075Na_2O \cdot aq$;
 2 — $CaO \cdot 1,035SiO_2 \cdot 0,119Na_2O \cdot aq$;
 3 — $CaO \cdot 1,065SiO_2 \cdot 0,116Na_2O \cdot aq$;
 4 — $CaO \cdot 1,48SiO_2 \cdot 0,252Na_2O \cdot aq$;
 5 — $CaO \cdot 1,52SiO_2 \cdot 0,273Na_2O \cdot aq$

ченных при взаимодействии жидкого стекла ($M = 3,14$) и $3CaO \times SiO_2 \cdot aq$. Рентгенограммы кальцийнатриевых высококремнеземистых гидросиликатов, образовавшихся в процессе твердения тех же компонентов при избытке жидкого стекла, показаны на рис. 49.

Из представленных рентгенограмм можно сделать вывод, что в определенных условиях (при содержании исходных компонентов в смеси, близком к стехиометрическому) конечными продуктами

реакции являются низкоосновные кальцийнатриевые гидросиликаты, близкие по составу к тоберморитоподобным. По мере увеличения в смеси силиката натрия по сравнению с силикатами кальция увеличивается рентгеноаморфность образующихся гидросиликатов.

При этом важно отметить, что природа новообразований и соответственно природа твердения смесей одинаковы для всех трех кальцийсодержащих соединений — C_2S , C_3S и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Электронно-микроскопические исследования. Изучали кальцийнатриевые гидросиликаты известного химического состава, полученные при взаимодействии силикатов натрия и кальция, причем соотношение между ними выбирали таким, чтобы можно было получить гидросиликаты с различной основностью: отношение SiO_2/CaO изменялось в пределах 0,6—2,5.

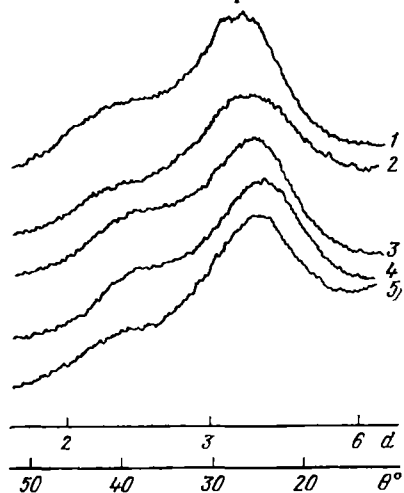


Рис. 49. Рентгенограммы высококремнеземистых гидросиликатов, полученных при взаимодействии жидкого стекла ($M = 3,14$) и C_3S :

- 1 — $\text{CaO} \cdot 1,82\text{SiO}_2 \cdot 0,268\text{Na}_2\text{O} \cdot aq$;
- 2 — $\text{CaO} \cdot 2,26\text{SiO}_2 \cdot 0,381\text{Na}_2\text{O} \cdot aq$;
- 3 — $\text{CaO} \cdot 2,39\text{SiO}_2 \cdot 0,398\text{Na}_2\text{O} \cdot aq$;
- 4 — $\text{CaO} \cdot 2,87\text{SiO}_2 \cdot 0,490\text{Na}_2\text{O} \cdot aq$;
- 5 — $\text{CaO} \cdot 2,67\text{SiO}_2 \cdot 0,480\text{Na}_2\text{O} \cdot aq$

ного гидросиликата, не содержащего щелочи, а образец IV отличается от образца III только присутствием в составе гидросиликата Na_2O . Несмотря на это, форма частиц у обоих образцов одинакова. На электронограммах, дополнительно полученных при исследовании гидросиликатов с $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 0,7—1,35$, обнаружен полный набор тоберморитовых колец, в то время как электронно-графические съемки высококремнеземистых гидросиликатов подтверждают аморфный характер новой фазы.

На электронных микрофотографиях (рис. 50) видно, что по мере увеличения отношения SiO_2/CaO внешняя форма частиц гидросиликата меняется. Иголочная структура в сочетании с вытянутыми пленками, характерная для низкоосновного гидросиликата с $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 0,59$, при возрастании SiO_2/CaO до 1 постепенно переходит в пластинчатую. При росте SiO_2/CaO до 1,8—2 степень кристалличности уменьшается, плоские пленки скручиваются по краям, приобретая форму волокон, объединенных в сферолиты (образцы V, VI). При дальнейшем повышении SiO_2/CaO до 2,5 и более волокнистая форма переходит в форму неправильных частиц и их агрегатов. Форма частиц указывает на их аморфный характер. Структура образца VII напоминает гель. Как видно из рис. 50, образец III представляет собой микрофотографию одноосновного тоберморитоподобного гидросиликата, не содержащего щелочи, а образец IV отличается от образца III только присутствием в составе гидросиликата Na_2O . Несмотря на это, форма частиц у обоих образцов одинакова. На электронограммах, дополнительно полученных при исследовании гидросиликатов с $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 0,7—1,35$, обнаружен полный набор тоберморитовых колец, в то время как электронно-графические съемки высококремнеземистых гидросиликатов подтверждают аморфный характер новой фазы.

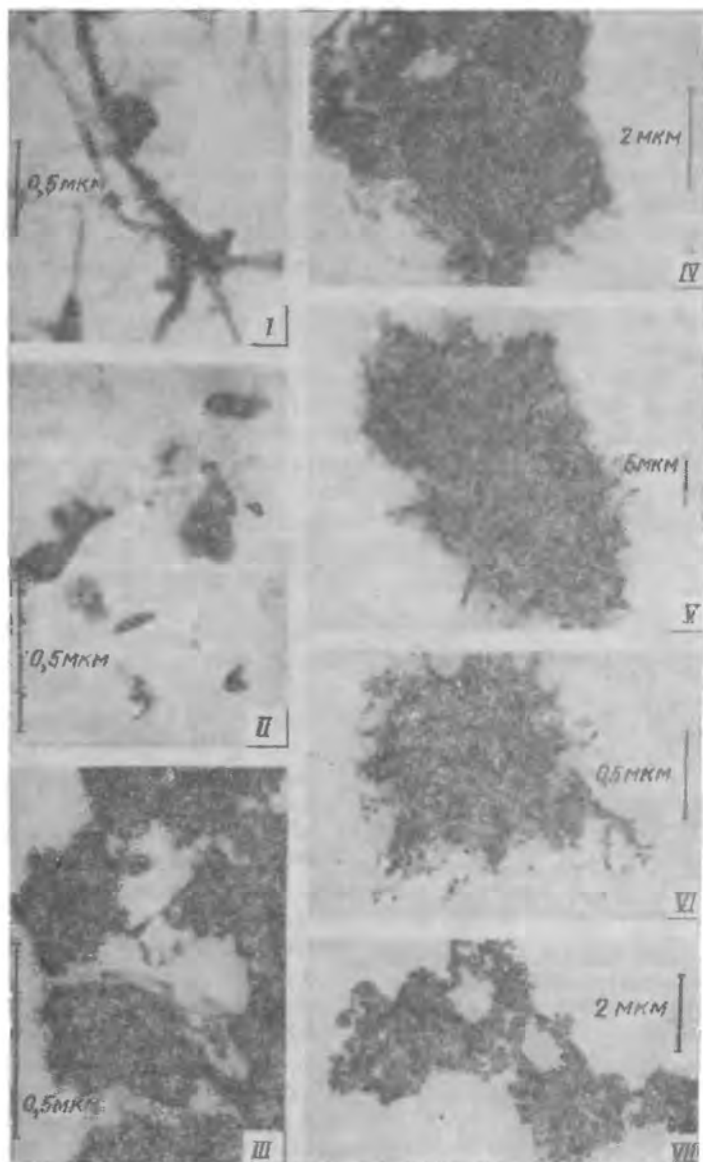


Рис. 50. Электронные микрофотографии гидросиликатов различной основности:
 I — $\text{CaO} \cdot 0,59\text{SiO}_2 \cdot 0,012\text{Na}_2\text{O} \cdot a\text{q}$; II — $\text{CaO} \cdot 0,82\text{SiO}_2 \cdot 0,074\text{Na}_2\text{O} \cdot a\text{q}$; III —
 $\text{CaO} \cdot 1,0\text{SiO}_2 \cdot a\text{q}$; IV — $\text{CaO} \cdot 1,02\text{SiO}_2 \cdot 0,03\text{Na}_2\text{O} \cdot a\text{q}$; V — $\text{CaO} \cdot 1,805\text{SiO}_2 \cdot 0,378\text{Na}_2\text{O} \cdot a\text{q}$;
 VI — $\text{CaO} \cdot 2,02\text{SiO}_2 \cdot 0,45\text{Na}_2\text{O} \cdot a\text{q}$; VII — $\text{CaO} \cdot 2,16\text{SiO}_2 \cdot 0,54\text{Na}_2\text{O} \cdot a\text{q}$

Дифференциально-термические исследования. При изучении самотвердеющих композиций с наполнителем методом дифференциально-термического анализа не удалось выявить термических эффектов, которые можно было бы отнести к новообразованиям. Поскольку полиморфные превращения кварца способны забивать термоэффекты новых соединений, в дальнейшем кривые ДТА снимались с композиций без наполнителей. Термограмма двухкомпонентной смеси, состоящей из жидкого стекла и феррохромового шлака, приведена на рис. 51. На кривой при 730°C обнаружен четкий экзотермический эффект, характерный для новообразований, так как ни один компонент смеси в этой области температур термоэффекта не дает.

Такой же эффект, при той же температуре обнаружен и при замене в композиции феррохромового шлака чистым двухкальциевым силикатом. Эндотермический эффект при 170°C объясняется выделением свободной воды. Эндотермический эффект при температуре 575°C связан с полиморфными превращениями кварца.

И при дальнейших исследованиях двухкомпонентных композиций на термограммах всегда отмечался экзотермический эффект в области температур $720\text{--}750^{\circ}\text{C}$. Для выяснения природы этого

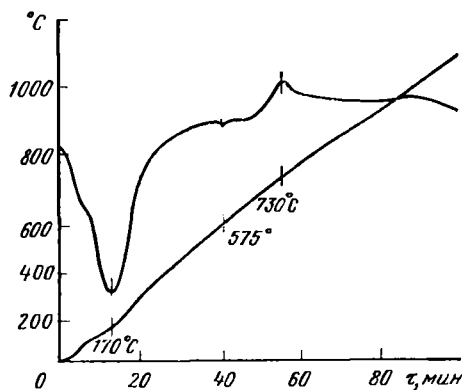


Рис. 51. Термограмма композиции жидкое стекло — феррохромовый шлак (соотношение компонентов 1 : 1 по массе)

эффекта были дополнительно сняты термограммы трех систем: $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{NaOH}$ и жидкого стекла. Ни на одной из них подобного эффекта не обнаружено. Следовательно, этот эффект, вероятно, характерен для новообразования, предположительно для низкоосновного гидросиликата кальция.

Для проверки этого предположения снимали термограммы с образцов гидросиликатов известного химического состава, полученных при взаимодействии жидкого стекла и двухкальциевого

силиката. В табл. 24 приведен химический состав гидросиликатов и температуры характерных для них экзотермических эффектов, а на рис. 52 представлены кривые ДТА для этих гидросиликатов.

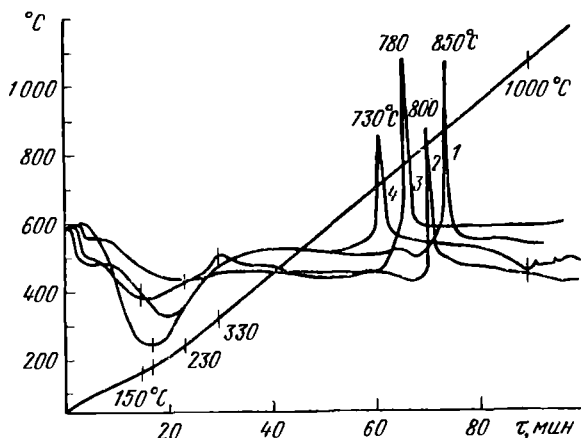
Результаты термографических исследований позволяют сделать вывод, что экзотермический эффект, обнаруженный нами при температурах $\sim 730^{\circ}\text{C}$, относится к низкоосновному гидросиликату, по составу близкому к $\text{CaO}\cdot 1,44\text{SiO}_2\cdot 0,238\cdot \text{Na}_2\text{O}\cdot aq$. По данным Ж. Калоузека, основность гидросиликатов кальция серин CSH(B) может изменяться от 0,8 до 1,5. Различие между

Таблица 24. Химический состав гидросиликатов и температуры их экзотермических эффектов

| № по пор. (см. рис. 52) | Химический состав | CaO/SiO ₂ | Температура, °C |
|-------------------------|--|----------------------|-----------------|
| 1 | CaO·0,735SiO ₂ ·0,235Na ₂ O·aq | 1,36 | 850 |
| 2 | CaO·0,872SiO ₂ ·0,156Na ₂ O·aq | 1,15 | 800 |
| 3 | CaO·0,99SiO ₂ ·0,123Na ₂ O·aq | 1,0 | 780 |
| 4 | CaO·1,44SiO ₂ ·0,238Na ₂ O·aq | 0,7 | 730 |

этим гидросиликатами проявляется на кривых ДТА. С увеличением основности гидросиликата экзотермический эффект, соответствующий переходу обезвоженной решетки CSH(B) в β-воластонит, смещается с 800°С в сторону более высоких температур. Как видно из табл. 24 и рис. 52, с повышением основности изучавшихся нами гидросиликатов температура экзотермического эффекта повышается от 730 до 850°С. Некоторое расхождение в температуре экзотермических эффектов, по литературным и нашим данным, вероятно, объясняется вхождением Na₂O в кристаллическую решетку гидросиликатов.

Рис. 52. Термограммы гидросиликатов различного состава



Следовательно, термографические исследования также подтверждают образование низкоосновных кальцийнатриевых гидросиликатов при взаимодействии жидкого стекла и двухкальцевого силиката.

Вязущие свойства гидросиликатов кальция

На основании полученных результатов можно прийти к однозначному выводу, что продуктами взаимодействия между силикатами натрия и кальция являются гидросиликаты кальция, в со-

став которых входит небольшое количество Na_2O , не оказывающего, по-видимому, заметного влияния на свойства самих гидросиликатов. Таким образом, следует признать, что образующиеся гидросиликаты являются основными носителями прочностных свойств смесей. Определенную (но второстепенную) роль в формировании прочности должно играть и непрореагировавшее жидкое стекло.

Несмотря на то, что вяжущие свойства гидросиликатов кальция, образующихся при твердении цементов, давно установлены, важно было выяснить степень их связующей способности в типовых составах ЖСС и возможность формирования ими прочности, близкой к действительным прочностным показателям смесей. С этой целью были поставлены специальные опыты, воспроизводящие условия образования гидросиликатов, близких по составу к наиболее хорошо изученным тоберморитоподобным гидросиликатам и в то же время приближающихся к тем гидросиликатам, которые способны образоваться в реальных составах ЖСС (при длительном твердении). Отношение SiO_2/CaO в них было выбрано равным 1,25.

Из литературы известно, что тоберморитоподобные гидросиликаты кальция образуются в гидротермальных условиях при температуре 175°C . Исходные образцы в виде кубиков готовили из 95% (по массе) кварцевого песка и 5% смеси CaO и SiO_2 , взятых в соотношении, обеспечивающем образование гидросиликата кальция с указанной выше основностью. Образцы помещали в гидротермальную бомбу, которую ставили в термостат, нагретый до 175°C . Предел прочности при сжатии образцов, обработанных в бомбе, составлял 2,9—3,5 кгс/см² [предел прочности исходных образцов (до обработки) был равен 0,1—0,14 кгс/см²]. Для того чтобы установить, не является ли эта прочность следствием твердения извести, были поставлены дополнительные опыты, для которых брали смесь, состоящую из песка и 5% чистой извести. При проведении опыта в тех же условиях образцы после обработки в гидротермальной бомбе прочности не имели.

Эти эксперименты подтверждают, что низкоосновные гидросиликаты кальция обладают достаточно высокой вяжущей способностью, а достигнутые прочности соизмеримы с прочностями типовых составов жидких смесей.

Влияние ПАВ на кинетику твердения и прочностные свойства смесей

Влияние двух наиболее часто применяющихся на практике поверхностно-активных пенообразующих веществ (ДС-РАС и контакта Петрова) на характер твердения смесей с жидким стеклом показано на рис. 53 и 54.

Введение в смеси ПАВ увеличивает индукционный период, снижает скорость твердения и прочность смесей. Это влияние тем

больше, чем выше содержание в смеси ПАВ. Характер и степень влияния ДС-РАС и контакта Петрова на прочностные свойства смесей примерно одинаковы. Прочность смесей при сжатии с повышением содержания ПАВ изменяется так же, как и пластическая прочность. Плотность образцов при этом снижается: для смесей с ДС-РАС с 1,525 (без ПАВ) до 1,196 г/см³ при 0,2% ДС-РАС; для контакта Петрова — до 1,192 г/см³ при 0,5% ПАВ.

Представляет интерес характер изменения пластической прочности жидкостекольных смесей при малых добавках ДС-РАС и контакта Петрова: при содержании 0,01% ДС-РАС или 0,05% контакта Петрова пластическая прочность в начальный период затвердевания ниже, чем в смеси без ПАВ; некоторое время спустя пластическая прочность смеси с ПАВ заметно превосходит прочность смеси без добавок (см. рис. 53 и 54, кривые 1 и 2). Такие же

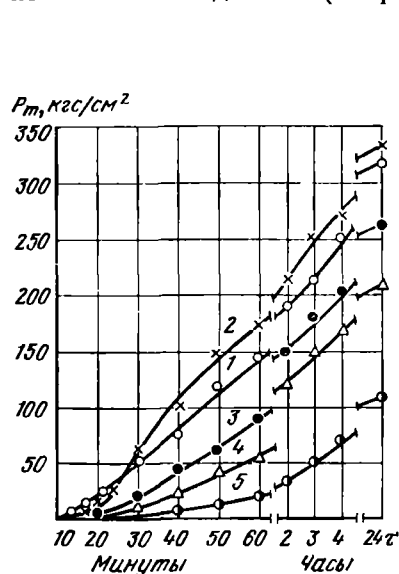


Рис. 53. Зависимость кинетики твердения смеси с жидким стеклом и феррохромовым шлаком от содержания в ней ДС-РАС (%):
1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,05; 4 — 0,1;
5 — 0,2

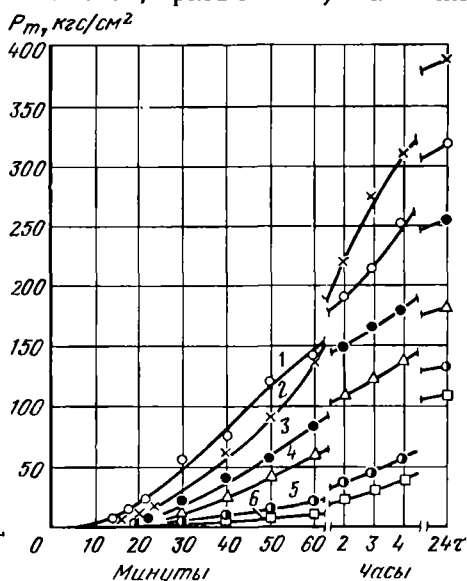


Рис. 54. Зависимость кинетики твердения смеси с жидким стеклом и феррохромовым шлаком от содержания в ней контакта Петрова (%):
1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,1; 4 — 0,2; 5 — 0,3;
6 — 0,5

закономерности были обнаружены и для смесей с синтетической смолой и для цементных. Некоторое повышение прочности при введении в обычную смесь небольшого количества ПАВ, по-видимому, объясняется смачивающим действием добавок, улучшающим распределение связующего на поверхности зерен наполнителя. Так как ПАВ увеличивает индукционный период, то рост прочности проявляется на более поздней стадии твердения.

Отмечающееся во всех случаях удлинение индукционного периода можно объяснить адсорбцией ПАВ на поверхностях феррохромового шлака или цемента, а также на поверхностях новообразований, в результате чего процесс формирования прочности замедляется.

Существенное снижение прочности смесей в присутствии ПАВ ($>0,01-0,05\%$) происходит, по-видимому, вследствие снижения плотности смеси в результате пенообразования и экранирования контактов срастания новообразований поверхностно-активными добавками. Чтобы исключить влияние пористости на прочность, для смесей на жидком стекле с ДС-РАС и контактом Петрова были определены значения удельной прочности смеси, представлявшей собой частное от деления P_m/ρ , где ρ — плотность образцов. По расчетным данным строили зависимости P_m/ρ — от содержания ПАВ в смеси для продолжительности твердения 1; 3 и 24 ч. Полученные результаты приведены на рис. 55, а и б. На тех же графиках штриховыми линиями для сравнения показана зависимость

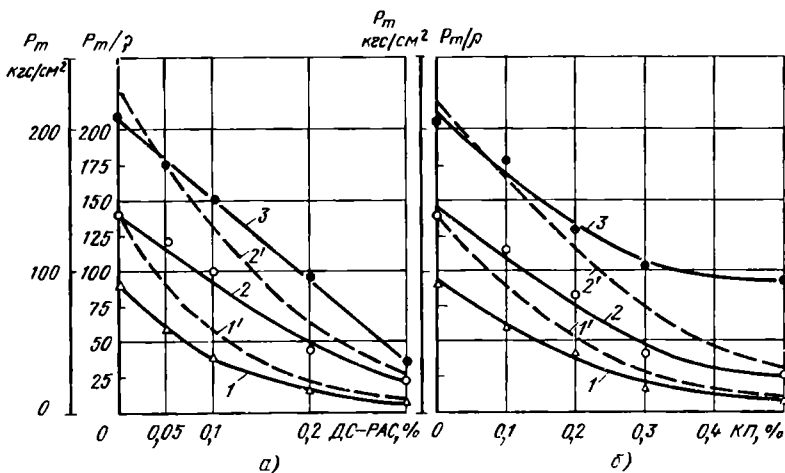


Рис. 55. Зависимость P_m/ρ смеси с жидким стеклом и феррохромовым шлаком от содержания в ней ДС-РАС (а) и контакта Петрова (б):

1, 2, 3 — P_m/ρ после 1; 3 и 24 ч; 1', 2' — P_m после 1 и 3 ч

абсолютных значений пластической прочности от количества вводимого в смесь ПАВ.

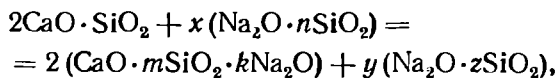
Из приведенных на рис. 55, а, б зависимостей можно сделать однозначный вывод о том, что снижение прочности смесей в присутствии ПАВ происходит в основном за счет экранирования ими контактов срастания новообразований, тормозящего развития кристаллизационной структуры. Повышение пористости формовочной массы с увеличением ПАВ оказывает относительно небольшое влияние на снижение прочностных свойств смесей.

Рассмотренные выше закономерности структурообразования в системе силикат натрия — силикаты кальция были выявлены при изучении экспериментальных смесей, значительно отличающихся по составу от технических типовых составов смесей.

В экспериментальных смесях содержание жидкой фазы достигало 24 мл на 100 г сухих компонентов при концентрации жидкого стекла (по SiO_2), не превышающей 3—4 моль/л, в то время как в типовых технических смесях жидкая фаза составляла 5,5—6,5 мл на 100 г сухой смеси при концентрации SiO_2 5,5—5,75 моль/л. Кроме того, в экспериментальные смеси не вводили ПАВ. В то же время рассмотрение кинетики твердения и образования новых фаз непосредственно в типовых составах ЖСС представляет для нас, естественно, наибольший интерес.

Для изучения кинетики структурообразования в типовых смесях необходимо было установить связь между составом гидросиликатов, образующихся при взаимодействии жидкого стекла с силикатами кальция, и составом жидкой фазы, находящейся с ними в равновесии. Такие зависимости были найдены в работе, проведенной под руководством О. И. Лукьяновой, с помощью химических и рентгеновских методов исследования (рис. 56). Пользуясь основным графиком *a*, можно установить отношение SiO_2/CaO в образовавшемся гидросиликате, определив модуль в равновесной жидкой фазе и заранее рассчитав стехиометрический состав смеси, необходимый для получения гидросиликата заданного состава. По графику *б* определяли содержание Na_2O в составе выделившегося гидросиликата.

Расчет состава исходной смеси для получения требуемых гидросиликатов при условии протекания реакции до конца проводился по уравнению



где *n* — модуль исходного жидкого стекла; *z* — модуль жидкой фазы, равновесной с гидросиликатом состава $\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot k\text{Na}_2\text{O}$. Приведенные на рис. 56 зависимости были получены для равновесных систем при длительном твердении композиций в течение многих суток.

Дополнительными исследованиями было установлено полное соответствие зависимостей SiO_2/CaO в составе гидросиликатов от модуля жидкой фазы ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) в системах, находящихся в процессе твердения, и в системах, достигших состояния равновесия. Следовательно, состав гидросиликатов на любой стадии твердения смеси может быть определен, если в это время известен модуль жидкой фазы смеси.

На основании полученных экспериментальных данных О. И. Лукьяновой предложены формулы (18) и (19) для определения процента гидросиликата C , образовавшегося при взаимодействии жидкого стекла и двухкальциевого силиката, и процента

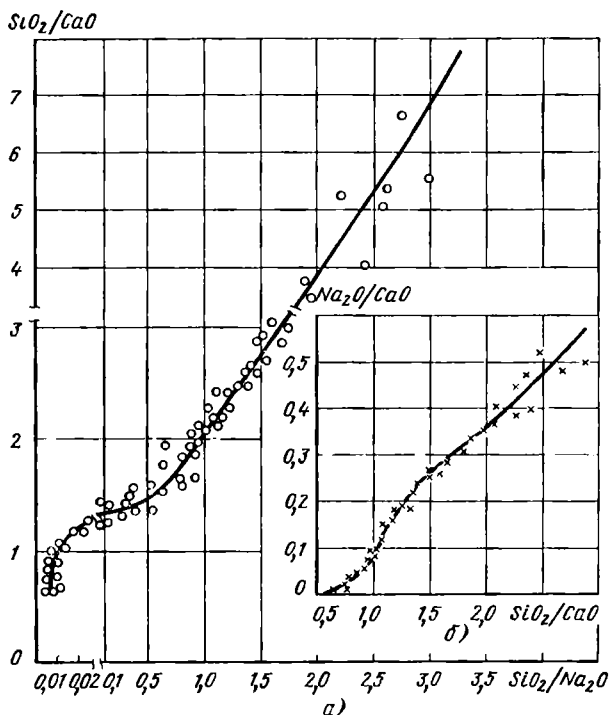


Рис. 56. Зависимость отношения SiO_2/CaO в составе гидросиликатов от состава равновесной жидкой фазы (а) и $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ в составе гидросиликатов от отношения в них SiO_2/CaO (б)

прореагировавшего силиката кальция C_1 на данной стадии взаимодействия:

$$C = \frac{aM_r \cdot 100}{30(2N - 1)Q}; \quad (18) \quad C_1 = \frac{aM_c \cdot 100}{60(2N - 1)q}, \quad (19)$$

где a — количество поглощенного SiO_2 в г на 100 г сухой смеси; M_r и M_c — молекулярная масса соответственно гидросиликата и силиката кальция; N — молярное отношение SiO_2/CaO в составе гидросиликата; Q — общая масса смеси (100 г сухой смеси + масса жидкой фазы); q — количество кальциевой фазы в смеси, %.

Количество поглощенного SiO_2 (г) вычисляли по формуле

$$\text{SiO}_2(\text{г}) = \frac{\text{SiO}_2 \text{ моль/л (погл.) } V_{\text{ж. ф.}} M_{\text{м SiO}_2}}{1000},$$

Таблица 25. Составы исследуемых ЖСС

| № смеси | Компоненты | Содержание, мас. ч. | Концентрация в исходной жидкой фазе, моль/л | | Равновесный состав образовавшегося гидросиликата |
|---------|---|---------------------|---|-------------------|--|
| | | | SiO ₂ | Na ₂ O | |
| I | Кварцевый песок * | 95 | 5,75 | 1,94 | CaO × 1,35SiO ₂ × × 0,2Na ₂ O · aq |
| | Феррохромовый шлак** | 5 | | | |
| | Жидкое стекло (M = 2,96; ρ = 1,481) | 6 | | | |
| | ДС-РАС | 0,2 | | | |
| | Вода | 1,75 | | | |
| II | Кварцевый песок * | 95 | 5,45 | 1,06 | CaO × × 1,35SiO ₂ × × 0,2Na ₂ O · aq |
| | Феррохромовый шлак** | 5 | | | |
| | Жидкое стекло (M = 3,53; ρ = 1,348) | 8 | | | |
| | ДС-РАС | 0,2 | | | |
| | Вода | 1,0 | | | |
| III | Кварцевый песок * | 95 | 5,5 | 1,87 | CaO · SiO ₂ · aq |
| | Феррохромовый шлак** | 3 | | | |
| | Гипс-ангидрит | 2 | | | |
| | Жидкое стекло (M = 2,96; ρ = 1,481) | 6 | | | |
| | ДС-РАС | 0,2 | | | |
| | Вода | 1,75 | | | |
| IV | Кварцевый песок * | 96 | 5,52 | 1,86 | CaO × × 1,35SiO ₂ × × 0,2Na ₂ O · aq |
| | Феррохромовый шлак | 4 | | | |
| | (S _{уд} = 6000 см ² /г) | | | | |
| | Жидкое стекло (M = 2,96; ρ = 1,481) | 6 | | | |
| | ДС-РАС | 0,2 | | | |
| | Вода | 1,75 | | | |

* Кварцевый песок 1K020A; ** феррохромовый шлак S_{уд} = 3000 см²/г.

где V_{ж.ф.} — объем жидкой фазы, мл; M_{М SiO₂} — молекулярная масса SiO₂.

При использовании перечисленных зависимостей была изучена кинетика структурообразования в различных составах технических жидких самотвердеющих смесей, представляющих наибольший практический интерес. Составы исследуемых смесей и конечные составы равновесных, образующихся при твердении этих смесей гидросиликатов приведены в табл. 25. Как видно из таблицы, помимо основного, наиболее распространенного состава ЖСС (смесь I) исследовали также смеси, отличавшиеся от смеси I модулем жидкого стекла (смесь II), содержанием регуляторов

твердения (смесь III) и дисперсностью отвердителя (смесь IV). Все это могло оказать определенное влияние на скорость твердения и прочность смесей и повлиять на состав и свойства образующихся продуктов твердения.

По составу жидкой фазы определяли ее модуль, отношение SiO_2/CaO в составе гидросиликата и рассчитывали: количество поглощенного в процессе реакции SiO_2 , процент образовавшегося гидросиликата и процент прореагировавшего C_2S . Одновременно

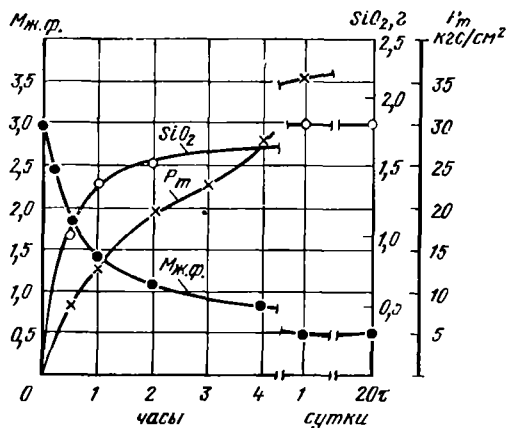


Рис. 57. Кинетика поглощения SiO_2 из жидкой фазы, изменения ее модуля и пластической прочности в процессе твердения смеси I

измеряли кинетику формирования пластической прочности смеси. Содержание чистого двухкальциевого силиката в составе феррохромового шлака принято равным 75%.

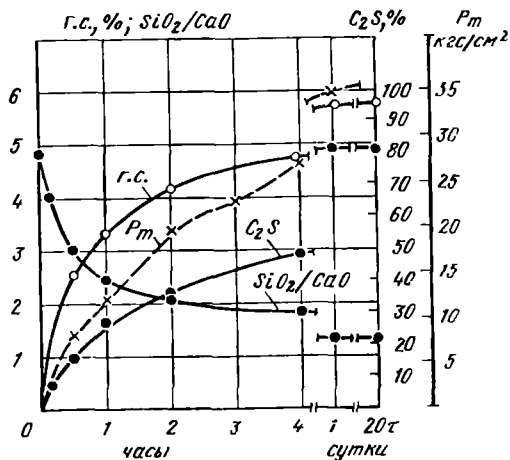


Рис. 58. Кинетика изменения отношения SiO_2/CaO в гидросиликате, количества прореагировавшего C_2S , количества образовавшегося гидросиликата г. с. и P_m в процессе твердения смеси I

Результаты исследований представлены на рис. 57—61.

Экспериментальные данные по смеси I приводятся на рис. 57 и 58. В начале твердения смеси происходит интенсивное поглощение из жидкой фазы SiO_2 , вследствие чего модуль раствора быстро

понижается. После 1½ ч твердения поглощение SiO₂ и соответственно модуль жидкой фазы изменяются с течением времени незначительно. При сопоставлении рис. 57 и 58 легко заметить, что представленные на них кривые находятся между собой в непосредственной связи. Поглощение SiO₂ сопровождается увеличением количества выделяющегося гидросиликата.

По мере снижения модуля жидкой фазы отношение SiO₂/CaO в гидросиликате непрерывно падает, причем особенно сильно в первый час твердения. Постепенно отношение SiO₂/CaO в гидросиликате приближается к равновесному, равному 1,35, которое достигается уже после суточного твердения. Гидросиликату указанного состава соответствует модуль жидкой фазы, равной 0,51. К этому времени процент прореагировавшего двухкальциевого силиката повышается до 81,5, а количество образовавшегося гидросиликата превышает 5,5%.

Формирование прочности смеси P_m находится в полном соответствии с количеством поглощающегося SiO₂ и образующегося гидросиликата.

Из рассмотрения кинетики структурообразования в типовом составе технической ЖСС можно сделать заключение, что твердение смесей сопровождается образованием высококремнезистых кальцийнатриевых гидросиликатов с отношением SiO₂/CaO ≥ 1,35, причем в первые четыре часа твердения состав гидросиликата, характеризуемый отношением SiO₂/CaO, изменяется от ≈ 4,75 до 1,8.

Изучение закономерностей структурообразования в экспериментальной смеси, близкой по составу к смеси I, показало, что между ними нет существенных различий.

На рис. 59 и 60 представлены данные по кинетике структурообразования для смеси II, отличающейся от смеси I повышенным модулем жидкого стекла.

При сравнении кинетики структурообразования в смеси II и смеси I можно отметить, что повышение модуля силиката натрия приводит к большей скорости поглощения SiO₂, особенно в начальные периоды твердения, и к большей абсолютной величине

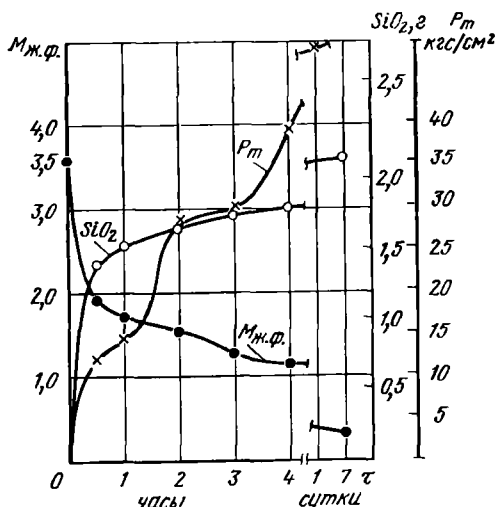


Рис. 59. Кинетика поглощения SiO₂ из жидкой фазы, изменения ее $M_{ж.ф.}$ и P_m в процессе твердения смеси II

поглощения. Более резко изменяется и модуль жидкой фазы. Различия между смесями I и II наблюдаются и в кинетике образования гидросиликата, и в изменении его состава по SiO_2/CaO . Гидросиликат, образующийся в смеси с высокомодульным стеклом, по составу более кремнеземистый, чем в смеси I, но выделяется он в меньшем количестве. После недельного твердения C_2S в смеси II расходуется почти полностью.

Процесс структурообразования в смеси II идет интенсивнее, полнее, более продолжительное время.

Отличительной особенностью смеси II с высокомодульным стеклом, по сравнению с другими смесями, является необычный характер изменения пластической прочности. На кривой P_m четко выражены две ступени интенсивного роста прочности: в интервале 1—2 ч и 3—4 ч. Этот двухступенчатый характер изменения пластической прочности был зафиксирован нами многократно. Подобное изменение пластической прочности смеси, по-видимому, объясняется фазовыми превращениями в составе гидросиликатов. Возможность значительного повышения прочности смеси за счет применения высокомодульного стекла представляет также значительный практический интерес.

Увеличение удельной поверхности, так же как и повышение модуля стекла, интенсифицирует процесс образования новой фазы на ранней стадии твердения. На более поздних этапах скорость

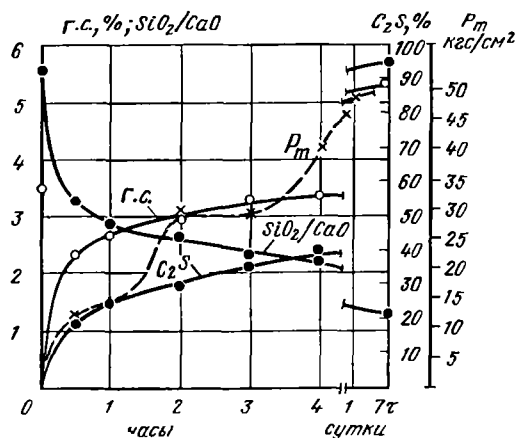


Рис. 60. Кинетика изменения количества прореагировавшего C_2S , отношения SiO_2/CaO в гидросиликате, количества образовавшегося гидросиликата (г. с.) и P_m в процессе твердения смеси II

формирования прочности в смеси IV становится меньше, чем в смеси I. В смеси IV, как и следовало ожидать, процент участвующего в реакции двухкальциевого силиката больше, чем в смеси I, и расходуется он более полно: через четверо суток реагирует практически полностью. Во всех трех смесях (I, II, IV) образуется один и тот же конечный равновесный состав гидросиликата $\text{CaO} \times \times 1,35\text{SiO}_2 \cdot 0,2\text{Na}_2\text{O} \cdot aq$. Следовательно, изменение модуля жид-

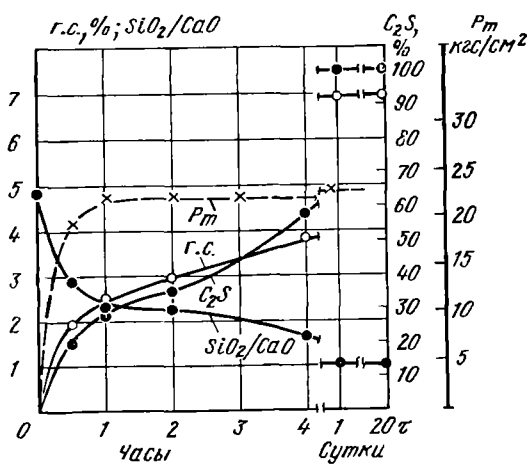
кого стекла, изменение величины удельной поверхности отвердителя или его количества не оказывают существенного влияния на механизм и природу твердения жидких смесей.

Несколько иначе ведет себя смесь III, содержащая добавку гипса-ангидрита для ускорения твердения (рис. 61).

Введение в смеси гипса-ангидрита приводит к увеличению количества поглощенного SiO_2 , процента образующегося гидросиликата и доли прореагировавшего отвердителя. Величина пластической прочности через 1—2 ч твердения стабилизируется, несмотря на то, что количество образующегося гидросиликата и участвующего в реакции C_2S продолжает возрастать. Это, по-видимому, связано с изменением строкутообразующих свойств низкоосновных гидросиликатов кальция.

Интересной особенностью смеси с добавкой гипса является полное поглощение из жидкой фазы SiO_2 к концу твердения, вследствие чего модуль раствора падает до 0, а отношение SiO_2/CaO в составе гидросиликата после достижения системой равновесия равно 1. В конце процесса твердения образуется одноосновный тоберморитоподобный гидросиликат, характеризующийся субмикрористаллической структурой.

Рис. 61. Кинетика изменения отношения SiO_2/CaO в гидросиликате, количества прореагировавшего C_2S , количества образовавшегося гидросиликата (г. с.) и P_m в процессе твердения смеси III



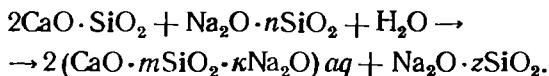
Следует, однако, иметь в виду, что расчеты количества образовавшегося гидросиликата и доли прореагировавшего C_2S в смеси III выполнены приближенно, так как расчетные формулы не учитывают погрешности, вносимой заменой в смеси части двухкальциевого силиката гипсом. По-видимому, этим можно объяснить и то обстоятельство, что, по расчетным данным, доля прореагировавшего C_2S после суточного твердения превышала 100%.

Общие представления о механизме твердения ЖСС на основе силикатов натрия и силикатов кальция

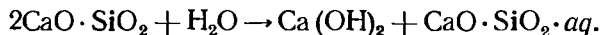
Твердение смесей является следствием протекания обменных реакций между жидким стеклом и силикатом кальция, в результате которых образуются кальцийнатриевые гидросиликаты. На протекание обменных реакций указывает изменение концентрации и модуля жидкой фазы смеси, а также постепенное уменьшение в системе силиката кальция.

Необходимым условием прохождения обменных реакций являются высокая растворимость и достаточная скорость растворения силиката кальция в жидком стекле. Оказалось, что растворимость и скорость растворения силиката кальция в силикате натрия намного выше, чем в воде. В процессе растворения Са-содержащей фазы в жидком стекле образуются растворы, сильно пересыщенные по отношению к новообразованиям (гидросиликатам), выделение которых из пересыщенных растворов и обуславливает характер твердения смесей. Было установлено, что это свойство присуще не только двухкальциевому, но также и трехкальциевому силикату и гидроокиси кальция. Причем величина предельной растворимости для этих трех материалов одинакова, т. е. она не зависит от природы Са-фазы. Различия между ними наблюдаются только в скорости растворения. Это дало основание полагать, что последние два материала также можно применять в качестве отвердителей или ускорителей твердения смесей на жидком стекле.

В общем виде схему протекания реакции между силикатом натрия и двухкальциевым силикатом можно представить следующим образом:



Первой стадией этой реакции является гидролиз двухкальциевого силиката:



Выделяющаяся при этом гидроокись кальция вступает затем во взаимодействие с силикатом натрия.

Установлено, что состав образующихся гидросиликатов по мере твердения смеси непрерывно изменяется в сторону повышения их основности, постепенно приближаясь к равновесному составу, определяемому стехиометрией системы. Одновременно изменяется и состав жидкой фазы, модуль которой понижается. Отношение SiO_2/CaO в составе гидросиликата определяется модулем жидкой фазы смеси. Равновесные составы образуются после относительно длительного периода твердения — 1—3 суток и более. Конечный состав продуктов твердения определяется соотношением между исходными компонентами — жидким стеклом и силикатом каль-

ция. Увеличение количества жидкого стекла в смеси вызывает повышение содержания кремнезема в гидросиликатах. Снижение содержания жидкого стекла вызывает повышение основности гидросиликата. В зависимости от исходного состава смеси и продолжительности ее твердения состав гидросиликатов может изменяться от тоберморитоподобных субмикрористаллических гидросиликатов, характеризующихся отношением $\text{SiO}_2/\text{CaO} \approx 0,7-1,25$, до высококремнеземистых с отношением $\text{SiO}_2/\text{CaO} > 1,30$. Эти последние гидросиликаты по мере повышения указанного отношения переходят в рентгеноаморфные и выделяются в форме геля.

Образование перечисленных гидросиликатов обнаружено рентгеновскими, электронно-микроскопическими и термографическими методами анализа.

При твердении различных составов технических (типовых) смесей (кроме смесей с добавкой гипса) состав гидросиликатов, характеризуемый отношением SiO_2/CaO , изменяется от $\sim 4,75$ (при модуле жидкого стекла $\sim 2,9$) в начале твердения до $1,35$ после его окончания и достижения системой равновесия. Следовательно, формирование прочности в типовых составах ЖСС происходит вследствие образования высококремнеземистых, в основном аморфных кальцийнатриевых гидросиликатов с отношением $\text{SiO}_2/\text{CaO} \geq 1,35$. Образование гидросиликатов в процессе твердения смеси сопровождается поглощением SiO_2 из жидкой фазы, вследствие чего модуль ее непрерывно изменяется — от $2,9$ в начале твердения до $0,5$ в конце. Одновременно увеличивается доля прореагировавшего двухкальциевого силиката: после 4 ч твердения в реакцию вступает $40-60\%$ C_2S , а через $1-7$ суток — $80-96\%$. Повышение модуля жидкого стекла, а также изменение количества и удельной поверхности отвердителя не влияют на характер и природу структурообразования, несмотря на то что скорость твердения и прочность смесей при этом существенно изменяется.

Формирование прочности смеси находится в прямой зависимости от количества образовавшегося гидросиликата.

Можно полагать, что гидросиликаты являются основной структурообразующей фазой ЖСС, содержащих силикаты натрия и кальция.

Признавая за гидросиликатами ведущую роль в формировании прочности смеси, следует рассмотреть возможность влияния на твердение смеси и самого жидкого стекла. Основная роль жидкого стекла в процессе твердения ясна из вышеизложенного. С одной стороны, жидкое стекло служит «поставщиком» SiO_2 для образования гидросиликатов кальция, а с другой — является средой для образования пересыщенных растворов. Наряду с этим жидкое стекло может быть и дополнительным источником формирования прочности смеси.

При снижении модуля жидкой фазы до 1 в рассматриваемых системах, имеющих низкую общую влажность, по нашему мне-

нию, могут выкристаллизовываться гидратированные метасиликаты различных составов: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, которые, по-видимому, также должны повышать прочность смеси. В этой связи обращает на себя внимание повторный заметный рост пластической прочности P_m в технических смесях I и II (см. рис. 57 и 59) при достижении модуля жидкой фазы, равного 1. Вполне возможно, что это связано с образованием кристаллогидратов метасиликата натрия. То обстоятельство, что эти составляющие, имеющие кристаллическую структуру, не были обнаружены применившимися методами анализа, можно объяснить, с одной стороны, очень легкой растворимостью в воде указанных кристаллогидратов, а с другой — тем, что в экспериментальных смесях структурообразование изучалось при высокой общей влажности смеси.

Следует напомнить, что почти во всех случаях продукты реакции перед их исследованием по принятой методике промывали водно-спиртовыми растворами. Кроме того, жидкая фаза смеси, представляющая собой силикат натрия переменного состава, может придавать смесям дополнительную прочность вследствие ее частичного обезвоживания, вызванного связыванием воды гидросиликатами кальция и натрия и естественным ее испарением при длительной выдержке смеси на воздухе.

При введении в техническую смесь гипса состав конечного продукта твердения меняется — он представляет собой одноосновный тоберморитоподобный субмикроструктурный гидросиликат. В процессе твердения смесей, содержащих гипс, вероятно, происходит превращение первоначальной аморфной фазы в субмикроструктурную. Этот переход может сопровождаться появлением и возрастанием внутренних напряжений, наблюдающихся при твердении кристаллизационных структур, что обычно приводит к снижению прочности системы. В данном случае это может проявляться в прекращении роста пластической прочности смесей, содержащих гипс, на более поздней стадии твердения, что не имеет места в смесях без гипса. Как уже упоминалось, в этих последних смесях прочность формируется за счет образования аморфных гидросиликатов. Прочность системы в этом случае определяется лишь количеством выделившейся новой фазы, так как увеличение площади фазовых контактов не приводит к появлению напряжений, снижающих прочность.

Пластическая прочность этих смесей непрерывно возрастает. Это дает основание сделать вывод о том, что закономерности структурообразования в рассматриваемых смесях, несмотря на ряд специфических особенностей, могут быть объяснены с точки зрения общих положений кристаллизационной теории твердения.

Второй возможной причиной замедления роста прочности смесей с гипсом и некоторого их разупрочнения может быть образование в системе миробилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), который был обнаружен петрографическими методами исследования. Было

установлено, что степень последующего разупрочнения смесей с гипсом тем выше, чем больше в них содержится гипса.

Исследования показали несостоятельность концепции, объясняющей твердение изучавшихся нами смесей образованием геля кремневой кислоты. Такой интерпретации продуктов твердения, вероятно, способствовало внешнее сходство гелей кремневой кислоты и высококремнеземистых гидросиликатов — и те и другие продукты выделяются в гелеобразном состоянии.

Изучение растворимости силикатов кальция в жидком стекле и связанных с ней процессов структурообразования помогает понять природу индукционного периода твердения, непосредственно связанного с важнейшим технологическим свойством жидких смесей — их живучестью. Выше было показано, что образование новой фазы — процесс твердения — начинается после достижения предельной растворимости кальция. Отсюда следует, что продолжительность индукционного периода твердения будет определяться временем достижения предельной растворимости кальция.

Рассмотрим влияние отдельных факторов на формирование индукционного периода.

Влияние количества жидкого стекла. Чем выше концентрация жидкого стекла в смеси, тем больше предельная растворимость кальция, тем больше нужно времени для того, чтобы она была достигнута, и тем продолжительнее индукционный период твердения. Это положение достаточно наглядно иллюстрируется кривыми на рис. 43 и 44.

Влияние модуля жидкого стекла. Чем выше модуль жидкого стекла (для рабочих концентраций), тем меньше предельная растворимость кальция (см. рис. 43), тем быстрее она достигается и тем меньше индукционный период твердения. При снижении модуля наблюдается обратная зависимость.

Влияние количества отвердителя (двухкальциевого силиката). Чем больше содержится в смеси отвердителя или чем выше его удельная поверхность, тем быстрее достигается предельная концентрация кальция, тем раньше начинается образование новой фазы и тем короче индукционный период. Так, высокая удельная поверхность $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\sim 5 \text{ м}^2/\text{г}$) является основным препятствием применения его в качестве отвердителя смесей на жидком стекле. Предельная растворимость кальция наступает в этом случае очень быстро, вследствие чего структурообразование в смеси начинается уже в процессе ее приготовления. При снижении количества отвердителя предельная растворимость кальция будет достигаться дольше и индукционный период будет увеличиваться.

Отсюда вытекают практические рекомендации по регулированию индукционного периода и соответственно живучести смеси (при достаточной устойчивости пены). Например, индукционный период в жидких смесях можно увеличить за счет: а) повышения содержания жидкого стекла в смеси; б) уменьшения количества

шлака; в) снижения модуля жидкого стекла. Не менее важно установить связь между растворимостью Са-фазы в силикате натрия и скоростью твердения смесей. Чем больше скорость растворения и короче время достижения предельной растворимости кальция, тем быстрее будет твердеть смесь.

6. СПОСОБЫ УСКОРЕНИЯ И РЕГУЛИРОВАНИЯ ТВЕРДЕНИЯ ЖСС НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА¹

Как отмечалось выше, продолжительность твердения ЖСС на жидком стекле и феррохромовом шлаке до раскрытия стержневых ящиков или извлечения моделей составляет в среднем 40—50 мин. Так как это время прямо связано с задалживанием литейной оснастки и в основном определяет цикл изготовления стержней и форм, часто, особенно в условиях серийного производства, возникает необходимость в сокращении времени затвердевания смесей.

Раскрытие механизма твердения смесей с силикатами натрия и силикатами кальция, знание закономерностей структурообразования в этих смесях облегчают решение этой задачи. Ранее было показано, что чем больше скорость растворения силиката кальция в жидком стекле, тем быстрее достигается предельная растворимость кальция и тем раньше начинается процесс структурообразования. Поэтому очевидно, что для повышения скорости твердения следует стремиться к ускорению процесса растворения Са-содержащей фазы в связующем. С одной стороны, этого можно достигнуть повышением удельной поверхности отвердителя (не увеличивая его содержание в смеси). С другой стороны, можно идти по пути поиска добавок в смеси быстрорастворяющихся Са-содержащих материалов или добавок, изменяющих скорость растворения силикатов кальция. Эти две теоретические предпосылки определили в свою очередь разработку двух основных методов ускорения и регулирования твердения жидких смесей на жидком стекле.

Влияние различных добавок и методов регулирования скорости твердения рассмотрено на типовом составе ЖСС (6 мас. ч. жидкого стекла, 5 мас. ч. отвердителя).

Ускорение твердения ЖСС повышением удельной поверхности отвердителя

На рис. 62 показано влияние удельной поверхности феррохромового шлака на его активность, характеризуемую продолжительностью затвердевания композиции шлак — жидкое стекло.

¹ В работе творческое участие принимал инж. А. В. Волков.

Исходный шлак имел пониженную активность и удельную поверхность $2100 \text{ см}^2/\text{г}$. На повышение активности отвердителя особенно сильное влияние оказывает первоначальное измельчение материала.

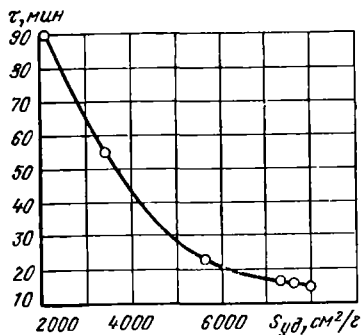
Влияние удельной поверхности феррохромового шлака на свойства ЖСС (скорость твердения и величину индукционного периода) показано на рис. 63.

При увеличении удельной поверхности отвердителя одновременно с повышением скорости затвердевания сокращается и индукционный период (длина горизонтального участка кривой). Так, при удельной поверхности шлака $8300 \text{ см}^2/\text{г}$ смесь плохо течет — частичное ее схватывание происходит в процессе перемешивания.

Нами установлено, что стержни можно извлекать из ящика при пластической прочности смеси $\sim 13 \text{ кгс}/\text{см}^2$, которая соответствует прочности при сжатии, равной примерно $1,5 \text{ кгс}/\text{см}^2$. Исходя из этого, по данным рис. 63 можно судить о необходимом времени выдержки стержней в ящиках до их раскрытия. Так, с увеличением удельной поверхности шлака от 1400 до $7200 \text{ см}^2/\text{г}$ время раскрытия стержневых ящиков можно сократить с 50 — 55 до 18 — 20 мин, т. е. в 2 — 3 раза.

Прочность при сжатии смеси возрастает при повышении удельной поверхности, достигает максимума при $S_{\text{уд}} = 6000 \text{ см}^2/\text{г}$ и затем начинает падать (рис. 64). Максимум прочности можно объяснить одной из двух причин: или при данной дисперсности

Рис. 62. Влияние удельной поверхности феррохромового шлака на его активность



шлака активность его оптимальна, скорость структурообразования наиболее благоприятна и, следовательно, прочность смеси максимальна; или при такой удельной поверхности шлака достигается наилучшее соотношение между количеством жидкого стекла и суммарной поверхностью отвердителя. Экспериментальная проверка показала, что более правильным является первое предположение.

Известно, что Пикалевский глиноземный завод часто поставляет для литейного производства нефелиновый шлак с очень

высокой удельной поверхностью (6500—7000 $\text{см}^2/\text{г}$). Такой шлам чрезмерно активен, и его применение связано со значительными технологическими трудностями. Снижение удельной поверхности шлама (тонкость размола) уменьшит активность отвердителя и упростит технологию его применения.

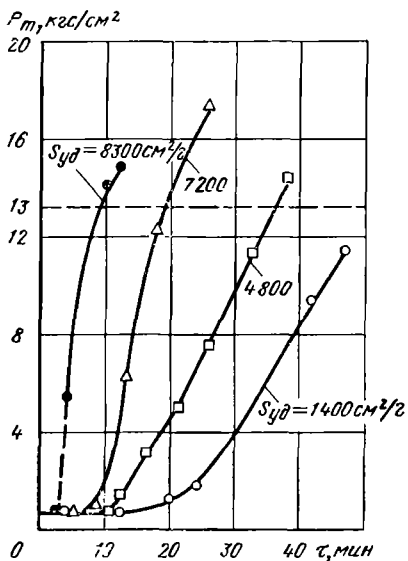


Рис. 63. Кинетика изменения пластической прочности смесей при различной удельной поверхности феррохромового шлама

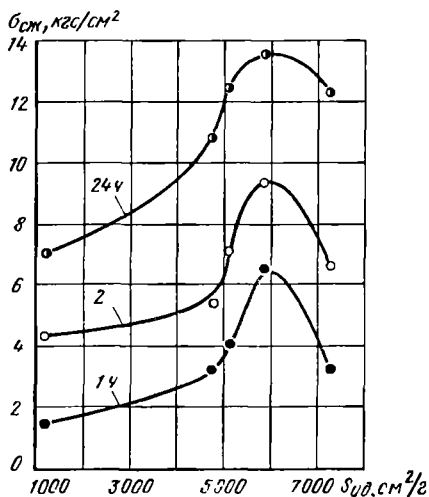


Рис. 64. Зависимость прочности смеси при сжатии от удельной поверхности шлама в различные периоды твердения

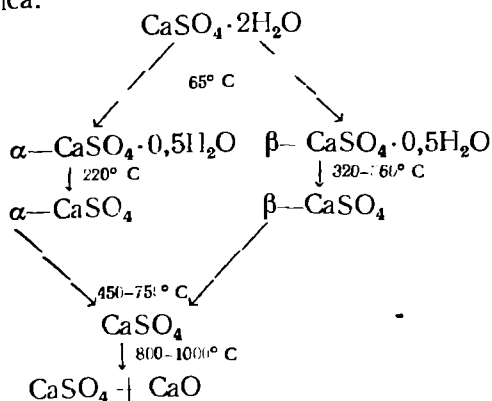
Ускорение твердения введением в ЖСС специальных добавок

Из числа Са-содержащих соединений, обладающих повышенной скоростью растворения в жидком стекле и способных ускорить твердение смесей, для исследований выбрали большую группу материалов, таких, как гидроксид кальция, портландцемент, различные модификации гипса, азотнокислые соли кальция и др. Добавки вводили в состав композиций связующее — отвердитель и в состав жидких самотвердеющих смесей.

Среди перечисленных материалов наиболее эффективными ускорителями твердения оказались некоторые модификации гипса [Пат. 1111669 (Англия) на имя М. А. Лясса и П. А. Борсука]. Такие материалы, как гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и портландцемент, ускоряя твердение, заметно ухудшают другие технологические свойства (прочность и текучесть).

Рассмотрим кратко некоторые свойства и особенности гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На приведенной ниже диаграмме указа-

ны температурные условия получения различных модификаций гипса:



При нагревании двухводный гипс постепенно обезвоживается и переходит в полуводный $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. К полуводным относятся обыкновенный строительный, формовочный и высокопрочный гипсы. В зависимости от условий образования (температуры и окружающей среды) полуводный гипс может находиться в виде $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ или $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. В частности, высокопрочный гипс состоит главным образом из $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшее нагревание полуводного гипса вызывает отщепление

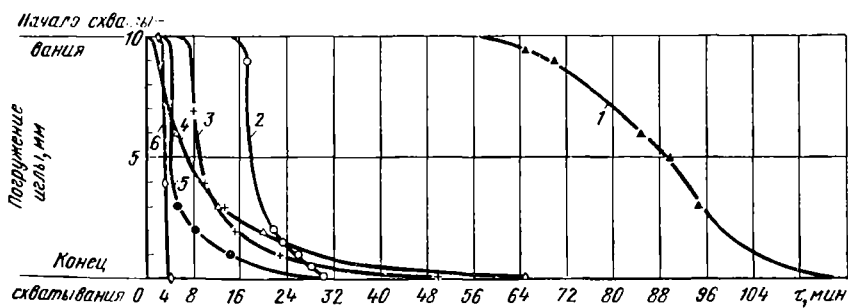


Рис. 65. Характер твердения композиций, состоящих из жидкого стекла ($M = 2,0$) и различных модификаций гипса:

1 — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 — нерастворимый CaSO_4 ; 3 — α -растворимый CaSO_4 ; 4 — $(\text{CaSO}_4 + \text{CaO})$; 5 — β -растворимый CaSO_4 ; 6 — $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

остатка кристаллизационной воды и образование растворимого ангидрита, который существует в двух модификациях: α - и β -. При нагревании гипса до более высоких температур происходит уплотнение и уменьшение поверхности его зерен; вследствие этого способность гипса реагировать с водой уменьшается. В результате при $450\text{--}750^\circ \text{C}$ растворимый ангидрит переходит в нерастворимый — в «намертво отожженный гипс», который при затворении водой почти совсем не схватывается и не твердеет. При 800--

1000° С серноокислый кальций частично разлагается с выделением свободной окиси кальция СаО.

С жидким стеклом модуля 2,6—2,9 основные модификации гипса взаимодействуют очень энергично и композиция начинает схватываться при смешивании компонентов. Лишь при снижении модуля до 2 все модификации гипса, кроме ангидритового вяжущего, твердеют с жидким стеклом при фиксируемом индукционном периоде (рис. 65). Быстрее других твердеет полуводный гипс, очень медленно — двуводный гипс. Для остальных модификаций гипса скорость твердения снижается в той последовательности, в которой повышается их инертность к взаимодействию с водой.

Ангидритовое вяжущее, по-видимому, из-за присутствия свободной СаО начинает схватываться сразу после замешивания с жидким стеклом, а интервал затвердевания растянут во времени.

Из всех рассмотренных модификаций гипса технологичную (с удовлетворительной живучестью) ЖСС удастся приготовить лишь с гипсом-ангидритом. Однако в настоящее время гипс-ангидрит промышленностью не выпускается, но технология его получения проста — практически она сводится к прокаливанию обычного строительного гипса до температур перехода растворимого ангидрита в нерастворимый.

На рис. 66 приведены полученные нами данные по влиянию режимов

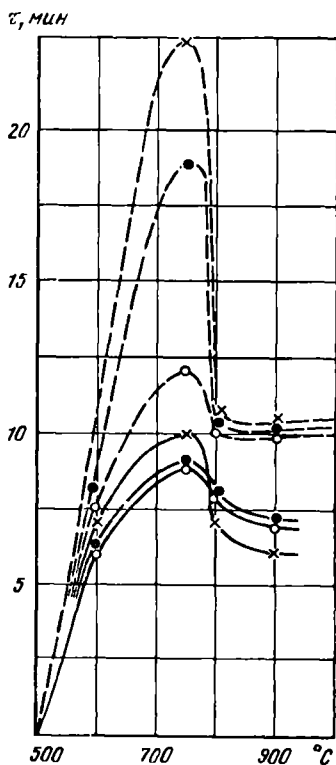


Рис. 66. Влияние режима термообработки строительного гипса на продолжительность затвердевания композиций гипс — жидкое стекло. Продолжительность прокаливания: ○ — 1 ч; ● — 2 ч; + — 3 ч; — — — начало твердения; - - - - - конец твердения

прокаливания строительного гипса на продолжительность затвердевания композиции жидкое стекло ($M = 2,8$) — гипс. Предварительно было найдено, что наиболее пригоден для использования в составах ЖСС такой гипс-ангидрит, который с жидким стеклом начинает твердеть в возможно более позднее время при малом интервале между началом и концом твердения. По данным рис. 66 оптимальным режимом прокаливания является температура 730—800° С при продолжительности выдержки 1—1,5 ч.

Таблица 26. Влияние гипса-ангидрита на прочность смесей и продолжительность их твердения

| № смеси | Состав отвердителя, мас. ч. | | Предел прочности при сжатии (кгс/см ²) через | | | | Продолжительность твердения до раскрытия ящиков, мин |
|---------|-----------------------------|---------------|--|---------------|------|------|--|
| | Шлак | Гипс-ангидрит | 0,5 ч | 1 ч | 3 ч | 24 ч | |
| 1 | 5 | 0 | — | Не определены | 2,8 | 11,0 | 100 |
| 2 | 4 | 1 | 1,5 | 3,6 | 5,5 | 10,8 | 23 |
| 3 | 3 | 2 | 3,5 | 6,1 | 7,0 | 9,0 | 12 |
| 4 | 2 | 3 | 5,1 | 7,5 | 9,0 | 9,2 | 7 |
| 5 | 1 | 4 | 7,6 | 9,8 | 10,0 | 10,0 | 5 |

В табл. 26 приводятся прочностные характеристики жидких самотвердеющих смесей при различном содержании гипса-ангидрита и время, необходимое для выдержки смеси в ящиках до их раскрытия (до достижения пластической прочности, равной ~13 кгс/см²). Кинетика формирования пластической прочности тех же смесей показана на рис. 67. При постепенной замене шлака гипсом-ангидритом быстро увеличивается скорость твердения

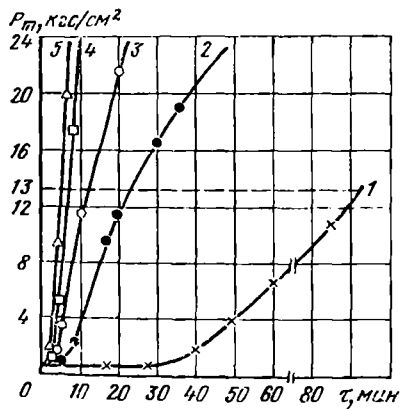


Рис. 67. Влияние содержания гипса-ангидрита в смеси на продолжительность ее твердения: 1—5 — номера составов смесей (см. табл. 26)

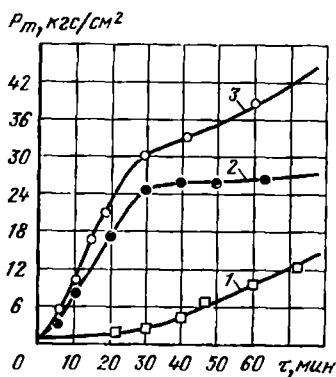


Рис. 68. Характер твердения смесей при раздельном и совместном введении в смесь шлака и гипса-ангидрита: 1 — 3% шлака; 2 — 2% гипса; 3 — 3% шлака + 2% гипса

и сокращается индукционный период; продолжительность за-твердевания смеси в стержневом ящике может быть сокращена до 5—10 мин, т. е. скорость твердения можно увеличить в 5—10 раз.

Анализируя кинетику твердения и прочностные свойства смесей с добавкой гипса, можно сделать предположение, что вначале прочность формируется в основном за счет гипса-ангидрита, а затем — за счет феррохромового шлака. Прочность такой смеси практически представляет собой сумму прочностей двух смесей: со шлаком и с гипсом-ангидритом. Это предположение подтверждается данными рис. 68.

Регуляторы твердения для смесей с добавкой гипса

Как отмечалось, гипс-ангидрит является сильным ускорителем твердения смеси. Даже небольшие его количества вызывают быстрое затвердевание смеси и сокращение индукционного периода. В этом случае возникает необходимость в торможении процесса твердения.

Следует также признать, что получение гипса-ангидрита из обычного строительного гипса является довольно трудоемкой операцией и, естественно, значительно проще было бы пользоваться для ускорения твердения обычным строительным гипсом, без дополнительной его обработки. Однако из-за чрезмерно высокой активности строительного гипса его до сих пор не удавалось применить в составе смесей на жидком стекле. Очевидно, что и в первом и во втором случае необходимы сильные замедлители твердения, с помощью которых можно было бы регулировать в необходимых пределах индукционный период и скорость твердения. Поскольку кинетика твердения смесей в начальный период определяется гипсом, то и регуляторы твердения следует выбирать среди материалов, воздействующих на процесс твердения гипса.

Необходимо отметить, что механизм влияния добавок-регуляторов на процесс твердения бетона и гипса, так же как и номенклатура используемых для этой цели добавок, весьма сходны. Существенная разница состоит лишь в принципиально ином подходе к выбору добавок. Если для интенсификации твердения портландцемента представляют интерес добавки-ускорители, то для регулирования скорости твердения формовочных смесей, содержащих гипс, необходимы добавки-замедлители. Дополнительное ограничение на выбор добавок для смесей с гипсом накладывает природа основного связующего — жидкого стекла, отличающегося высокой химической активностью.

По данным Т. Н. Розенберга и В. Б. Ратинова, регуляторы твердения гипса по механизму их действия подразделяются на пять классов:

1) сильные, слабые электролиты и неэлектролиты, изменяющие растворимость гипса, но не вступающие с ним во взаимодействие с образованием труднорастворимых пленок;

2) вещества, являющиеся готовыми центрами кристаллизации;

3) поверхностно-активные вещества, адсорбирующиеся на твердой фазе и уменьшающие скорость образования зародышей кристаллизации

- 4) вещества, образующие с гипсом труднорастворимые пленки;
 5) комбинированные добавки из перечисленных выше классов веществ.

Замедлители твердения входят в 1-й, 3-й и 4-й классы добавок.

Наибольший интерес представляют добавки 4-го класса, к которым относятся бораты и фосфаты. В работах П. П. Будникова и др. указывается на сильный замедляющий эффект буры и борной кислоты. А. В. Николаев и М. Л. Чепелевецкий показали, что фосфаты образуют на кристаллах двуводного гипса труднорастворимую соль в виде тонких пленок. П. П. Будников также наблюдал сильное тормозящее действие фосфата на схватывание полуводного гипса.

При изучении обширной номенклатуры добавок нами было установлено, что эффективными замедлителями и регуляторами твердения смесей с гипсом могут быть следующие материалы: сульфидно-дрожжевая бражка, бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и различные фосфаты [А. с. 203161 (СССР)].

Некоторые, представляющие интерес данные по влиянию добавок на продолжительность твердения композиций приведены в табл. 27 и 28.

К эффективным замедлителям твердения смесей со строительным гипсом можно отнести фосфаты, а для смесей с гипсом-ангидритом—буру и СДБ. Для строительного гипса бура и СДБ—слишком слабые замедлители, в то время как фосфат оказывает на гипсангидрит слишком сильное замедляющее действие.

Таблица 27. Влияние различных добавок на твердение композиций жидкое стекло—гипс-ангидрит

| Добавки | Количество добавки, % | Продолжительность твердения композиции, мин | |
|---|-----------------------|---|-------|
| | | Начало | Конец |
| Без добавки | — | 1,5 | 6 |
| СДБ (плотность 1,22 г/см ³ ; рН = 8) | 0,1 | 3 | 7 |
| То же | 0,5 | 4 | 9 |
| Бура | 0,5 | 8 | 13 |
| » | 0,1 * | 6 | 10 |
| Фосфат | 0,1 | 18 | 25 |

* Вводилась в твердом виде.

Таблица 28. Влияние различных добавок на твердение композиций жидкое стекло — строительный гипс

| Добавки | Количество добавки, % | Продолжительность твердения композиций, мин | |
|--|-----------------------|---|-------|
| | | Начало | Конец |
| Без добавок | — | Мгновенное | |
| Фосфат 1 | 0,1 | 16 | 20 |
| Фосфат 2 | 0,1 | 10 | 12 |
| Фосфат 3 | 0,1 | 7 | 8 |
| Мажеф $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | 0,1 | 4,5 | 5,5 |

ЖСС с гипсом-ангидритом и регуляторами твердения

Зависимость продолжительности твердения и величины индукционного периода смеси¹ с гипсом-ангидритом при различном содержании буры показано на рис. 69, а прочностные свойства этих смесей указаны в табл. 29. Для более полного представления о влиянии буры на индукционный период на рис. 69 справа, в более крупном масштабе, показаны те же зависимости для первых 10 мин твердения.

Как видим, с помощью буры можно легко регулировать индукционный период и скорость твердения смесей, содержащих гипс-ангидрит.

Для замедления твердения смесей с гипсом-ангидритом вместо буры можно применять сульфитно-дрожжевую бражку, которую предварительно следует подвергать нейтрализации, например, едким натром. Вводить ее рекомендуется в количестве 0,5—2% от массы смеси.

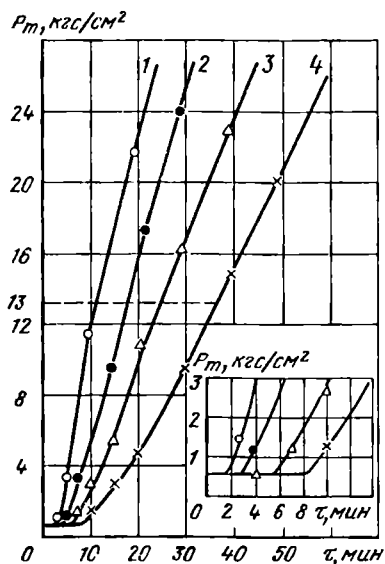


Рис. 69. Влияние содержания буры в смеси на скорость твердения и величину индукционного периода: 1—4 — номера смесей (см. табл. 29)

Таблица 29. Влияние буры на прочность смеси при сжатии

| № смеси | Содержание буры в смеси, % | Предел прочности при сжатии (кгс/см ²) через | | |
|---------|----------------------------|--|-----|------|
| | | 1 ч | 3 ч | 24 ч |
| 1 | 0 | 5,5 | 8,3 | 10,5 |
| 2 | 0,01 | 4,5 | 8,5 | 10,7 |
| 3 | 0,03 | 3,4 | 8,0 | 10,6 |
| 4 | 0,05 | 1,8 | 7,7 | 10,5 |

ЖСС со строительным гипсом и регуляторами твердения

О замедляющем действии фосфата (при постоянном его содержании 0,02%) на характер твердения смеси с различным количеством строительного гипса можно судить по данным рис. 70 и табл. 30.

¹ Типовой состав (мас. ч.): 3 шлака, 1 гипса; содержание буры дано в пересчете на сухое вещество; буру вводили в виде насыщенного водного раствора.

С помощью регуляторов твердения можно управлять скоростью затвердевания и индукционным периодом двумя способами:

изменением количества замедлителя при постоянном соотношении между гипсом и шлаком;

варьированием содержания гипса при неизменном количестве замедлителя твердения.

Помимо фосфатов для замедления и регулирования твердения смесей с добавкой строительного гипса можно применять также мажеф в количестве 0,02—0,1% от массы смеси.

Кроме перечисленных разновидностей гипса для ускорения твердения смесей можно пользоваться также фосфогипсом после его прокаливании при 700—800°С [12]. Он состоит из сернокислого кальция и фосфатов. Фосфогипс получается в виде отходов при сернокислотной переработке апатитов в фосфорную кислоту и удобрения. Рекомендации по использованию различных модификаций гипса для ускорения твердения смесей содержатся также в работах [63].

Мы рассмотрели ускорители твердения ЖСС из числа неорганических соединений, относящихся к тому же к одной группе материалов — гипсовым вяжущим. И они, естественно, далеко не исчерпывают всех возможных добавок, ускоряющих твердение

Таблица 30. Влияние строительного гипса на прочность смесей

| № смеси | Состав отвердителя, мас. ч. | | Предел прочности при сжатии (кгс/см ²) через | | | |
|---------|-----------------------------|-------------------|--|-----|-----|------|
| | Шлак | Строительный гипс | 0,5 ч | 1 ч | 2 ч | 24 ч |
| 1 | 5 | 0 | 0,5 | 3,2 | 6,2 | 8,0 |
| 2 | 4 | 1 | 1,0 | 3,8 | 7,0 | 10,5 |
| 3 | 3 | 2 | 1,8 | 4,3 | 7,0 | 13,0 |
| 4 | 2 | 3 | 3,6 | 5,3 | 7,5 | 13,0 |
| 5 | 1 | 4 | 5,0 | 7,0 | 7,2 | 10,5 |

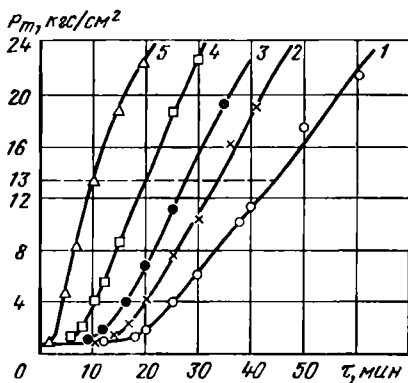


Рис. 70. Влияние содержания строительного гипса в смеси на скорость ее твердения:

1—5 — номера смеси (см. табл. 30)

смесей на основе жидкого стекла и двухкальциевого силиката. В уже упоминавшейся работе [12] изучены и рекомендованы для интенсификации твердения органические материалы — пульвербакелит, фенолоформальдегидная смола № 180 и др. Эти материалы, ускоряя твердение, одновременно повышают прочность и улучшают выбиваемость смесей из чугунных отливок. В то же

время они ухудшают текучесть и снижают устойчивость пены. Тем не менее обе добавки могут представить интерес для практики применения ЖСС.

Регулирование твердения ЖСС, отверждаемых феррохромовым шлаком, нефелиновым шлаком и портландцементом

Поскольку процессы взаимодействия силикатов кальция и гипса, с одной стороны, и силикатов натрия, с другой, должны носить общий характер, суть которых состоит в растворении соединений кальция в жидком стекле, можно предположить, что добавки, регулирующие твердение гипсосодержащих смесей, будут оказывать аналогичное действие и в смесях с одним двухкальциевым силикатом, без гипса.

Необходимость замедления и регулирования твердения смесей с феррохромовым шлаком или нефелиновым шлаком возникает в тех случаях, когда приходится работать с высокоактивными отвердителями, например тонкодисперсным шлаком или очень свежим шлаком, сильно сокращающими живучесть смеси. Технологические свойства таких смесей можно легко регулировать с помощью фосфатов, буры или едкого натра. Так, изменяя содержание фосфата в смеси с высокоактивным шлаком ($S_{уд} = 6500-7000 \text{ см}^2/\text{г}$), индукционный период твердения можно регулировать в пределах от 3 до 15 мин, а продолжительность твердения (до раскрытия стержневых ящиков) — от 20 до 50 мин при пониженном количестве жидкого стекла (4—5%) и достаточно высоких прочностных характеристиках.

Пользуясь сильными замедлителями твердения, такими, как фосфат, в составах ЖСС в качестве отвердителя вместо феррохромового шлака можно применять портландцемент. При модуле стекла 2,7—2,9 технологические и прочностные свойства смесей, отверждаемых портландцементом, подобны смесям с феррохромовым шлаком.

Представляет интерес выяснение механизма тормозящего влияния фосфорнокислых солей на процесс твердения смесей. Более подробно эти вопросы изучали применительно к гипсовым вяжущим.

Тем не менее многие закономерности действия этих добавок на гипс до сих пор остаются неясными. Можно лишь утверждать, что фосфаты являются пассиваторами, вызывающими образование на зернах полуводного гипса труднорастворимых фазовых пленок.

При взаимодействии фосфата с гипсом образующиеся фосфаты кальция тормозят твердение смеси, причем степень торможения будет определяться толщиной и плотностью возникшей фазовой пленки.

Вторым соединением, образующимся в процессе реакции, являются сернокислые соли, которые оказывают ускоряющее действие на твердение потому, что, во-первых, они повышают растворимость фосфата кальция и способствуют уменьшению толщины и плотности образовавшейся пленки и, во-вторых, ускоряют твердение, как электролиты, содержащие одноименные с гипсом ионы. Значит, максимальное тормозящее влияние на твердение будет определяться такой его концентрацией в смеси, которая обеспечит оптимальную толщину и плотность фазовой пленки.

1. СОСТАВЫ ЖСС С РАЗЛИЧНЫМИ
СВЯЗУЮЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

По кинетике твердения двухкомпонентной системы связующее — отвердитель можно сделать лишь предварительное суждение о характере твердения и конечных свойствах смеси с наполнителем. Присутствие наполнителя и пенообразователя часто оказывает существенное влияние на скорость и характер физико-химического взаимодействия связующего и отвердителя. Поэтому окончательный вывод о возможности использования того или иного реагента в качестве отвердителя для конкретного связующего можно сделать только в процессе разработки составов ЖСС с определением оптимального содержания каждого компонента в отдельности.

При разработке смеси необходимо задаться определенными количественными характеристиками ее прочностных и технологических свойств с учетом того, что ЖСС и технология их применения предназначены в первую очередь для условий единичного и мелкосерийного производства.

По производственным данным, предел прочности смесей при сжатии для стержней и форм средней сложности при изготовлении средних и крупных отливок перед заливкой металлом должен быть не ниже $6-7 \text{ кгс/см}^2$; задалживаемость оснастки, т. е. время затвердевания смеси до раскрытия ящика или извлечения модели из форм, не должны превышать $40-60 \text{ мин}$.

Исследования и производственная практика показывают, что стержни можно вынимать из ящика при прочности не менее $1,3-1,5 \text{ кгс/см}^2$, а модель из форм — при прочности не ниже $0,8-1,0 \text{ кгс/см}^2$.

Минимально допускаемая живучесть смеси (условно характеризуемая устойчивостью пены), необходимая для разлива смеси в ящики или формы, установки каркасов и др., по нашему мнению, составляет $2-3 \text{ мин}$.

С учетом всех этих условий можно задаться следующими прочностными характеристиками жидких самоотвердеющих смесей. Предел прочности при сжатии после 1 ч твердения — не менее $1,5-2,0 \text{ кгс/см}^2$, предел прочности смесей к моменту заливки стержней и форм металлом — не менее 6 кгс/см^2 . Так как заливка

стержней и форм металлом осуществляется преимущественно на следующий день, то прочность, равную 6 кгс/см^2 , смесь должна набирать не позже чем через сутки. Цементные смеси более применимы для немеханизированного изготовления форм, где прочность смесей может быть меньше, или для получения относительно крупных стержней, допускающих более продолжительную выдержку в стержневых ящиках. Поэтому для цементных смесей можно ограничиться величиной прочности через 1 ч твердения $1,0\text{—}1,5 \text{ кгс/см}^2$.

Вполне понятно, что в данном случае даны лишь минимально допустимые показатели прочности, без ограничения верхнего предела. Вместе с тем для смесей на неорганических связующих, таких, как жидкое стекло, верхний предел прочности требует уточнения, так как чрезмерная прочность смеси ухудшает выбивку стержней и их податливость. По указанным соображениям максимальную прочность ЖСС на жидком стекле следует ограничить $12\text{—}13 \text{ кгс/см}^2$.

Так как на некоторых заводах заливка стержней и форм металлом производится в день их изготовления, примерно через $6\text{—}7$ ч, применительно к этим условиям основные составы ЖСС должны предусматривать возможность более быстрого нарастания прочности.

ЖСС с жидким стеклом

ЖСС с жидким стеклом можно получить с несколькими разновидностями отвердителей: материалами, содержащими двухкальциевый силикат, — феррохромовым шлаком, нефелиновым шлаком, другими металлургическими шлаками; кремнефтористоводородной кислотой.

Исходные материалы и их характеристики

Наполнители. Для приготовления ЖСС рекомендуются кварцевые пески класса 1К и 2К групп 016, 02, 0315 и 04. Большинство заводов в составах ЖСС применяют песок марки 02. Содержащаяся в песке глина ухудшает текучесть смесей и требует повышенного расхода жидкой композиции. Поэтому предельно допустимым содержанием глинистой составляющей в песке следует считать 2%.

Жидкие смеси могут быть приготовлены не только на основе кварцевого песка, но и на других огнеупорных материалах: хромомагнезите, оливине, циркононом песке и др. При этом важно, чтобы применяемый огнеупорный наполнитель по гранулометрии приближался к кварцевому песку.

Феррохромовый шлак. Минералогический состав шлака приводился в гл. 4.

Для получения жидких смесей с необходимыми прочностными и технологическими свойствами феррохромовый шлак должен

удовлетворять следующим требованиям: содержание СаО — не менее 48%; влажность шлака — не более 1,5%; удельная поверхность — не ниже 1800—2000 см²/г; шлак не должен содержать посторонних примесей — королек металла, кусков неразложившегося шлака и др.; на заводе — поставщике или потребителе шлак должен быть просеян через сито с размером ячейки не >0,5 мм. Активность шлака определяется методом, описанным в гл. 2. Транспортировка и хранение шлака должны исключать возможность его увлажнения. Для целей литейного производства феррохромовый шлак поставляется Челябинским электрометаллургическим комбинатом и Серовским ферросплавным заводом.

Нефелиновый шлак. Содержание СаО в нефелиновом шлаке — не менее 53%. Поставляется он Пикалевским глиноземным заводом тонкоразмолотым с величиной удельной поверхности 7500—8500 см²/г. Требования к влажности, транспортировке и хранению шлака такие же, как и требования к шлаку.

Жидкое стекло. Из имеющихся сортов жидкого стекла (содового, сульфатно-содового и сульфатного) рекомендуется применять содовое. Модуль стекла должен находиться в пределах 2,6—2,9, плотность 1,46—1,52 г/см³.

Пенообразователи. Для перевода смесей в жидкое состояние применяют ДС-РАС или контакт Петрова в сочетании с мылонафтом или в самостоятельном виде. Физико-химические характеристики каждого из этих ПАВ приведены соответственно в табл. 31—33.

Контакт Петрова имеет кислую реакцию и при приготовлении смесей на жидком стекле его необходимо нейтрализовать. Если же контакт Петрова предварительно подвергается обезмасливанию, его можно вводить в смесь без нейтрализации.

При отработке рецептуры ЖСС целесообразно вначале определить количество пенообразователя, необходимого для придания смеси хорошей подвижности при общей влажности 4,5—5,0%, после чего проверить влияние на прочность и скорость твердения

Т а б л и ц а 31. Физико-химическая характеристика ДС-РАС

| Характеристика | Показатели |
|--|-------------------------------|
| Цвет | От желтого до коричневого |
| Реакция среды | Нейтральная или слабощелочная |
| Содержание масла, %, не более | 1 |
| Содержание солей сульфокислот, %, не менее | 45 |
| Содержание сульфата натрия, %, не более | 5 |
| Плотность при 20° С, г/см ³ | 1,12—1,15 |
| Температура застывания, °С | —15÷—20 |

Таблица 32. Физико-химическая характеристика контакта Петрова

| Характеристика | Контакт Петрова газойлевый | Контакт Петрова керосиновый |
|---|---|---|
| Внешний вид — | Маловязкая жидкость от коричневого до черного цвета | Маловязкая жидкость от темно-желтого до коричневого цвета |
| Содержание сульфокислот, %, не менее | 50 | 55 |
| Отношение содержания сульфокислот к содержанию масла, не менее | 3 | 15 |
| Отношение содержания сульфокислот к содержанию серной кислоты, не менее | 20 | 50 |

основных компонентов — связующего и отвердителя, а затем уточнить их содержание в составе смеси.

Суммарное содержание в смеси жидкого стекла, воды и пенообразователя определяет расход жидкой композиции данной плотности.

В табл. 34 приведены данные, позволяющие определить содержание в смеси исходного жидкого стекла ($\rho = 1,48 \text{ г/см}^3$) и ее влажность в зависимости от расхода и плотности жидкой композиции.

Таблица 33. Физико-химическая характеристика мылонафта

| Характеристика | Показатели | |
|---|--|---|
| | 1-го сорта | 2-го сорта |
| Внешний вид | Мазеобразное вещество от соломенно-желтого до светло-коричневого цвета | Мазеобразное вещество от соломенно-желтого до черного цвета |
| Содержание нефтяных сульфокислот, %, не менее | 43 | 43 |
| Содержание неомыляемых веществ в расчете на органическую часть, %, не более | 9 | 13 |
| Кислотное число в мг на 1 г нефтяных кислот, не менее | 220 | 210 |
| Содержание минеральных солей, %, не более | 4 | 4 |
| В том числе содержание хлоридов, %, не более | 2 | 2 |

Таблица 34. Количество жидкого стекла (Ж. ст., %) в смеси и ее влажность (W, %) при различных плотности и расходе жидкой композиции

| Плотность жидкой композиции, г/см ³ | Расход жидкой композиции, % | | | | | | | |
|--|-----------------------------|------|--------|------|--------|------|--------|------|
| | 7,5 | | 8,0 | | 8,5 | | 9,0 | |
| | Ж. ст. | W | Ж. ст. | W | Ж. ст. | W | Ж. ст. | W |
| 1,36 | 5,78 | 4,41 | 6,16 | 4,70 | 6,55 | 5,09 | 6,92 | 5,30 |
| 1,34 | 5,57 | 4,49 | 5,94 | 4,80 | 6,30 | 5,20 | 6,67 | 5,43 |
| 1,32 | 5,30 | 4,65 | 5,65 | 4,86 | 6,00 | 5,27 | 6,36 | 5,58 |
| 1,30 | 5,00 | 4,80 | 5,41 | 5,07 | 5,74 | 5,40 | 6,09 | 5,71 |
| 1,28 | 4,73 | 5,02 | 5,06 | 6,35 | 5,41 | 5,68 | 5,74 | 6,03 |

ЖСС с феррохромовым шлаком и нефелиновым шлаком

Для получения жидкой смеси с феррохромовым шлаком с хорошей текучестью в ее состав необходимо ввести 0,1—0,12% ДС-РАС или 0,5% нейтрализованного контакта Петрова в самостоятельном виде или в сочетании с 0,05—0,1% мылонафта.

На рис. 71 приведены данные по влиянию содержания шлака в смеси на ее прочность при постоянном количестве жидкого

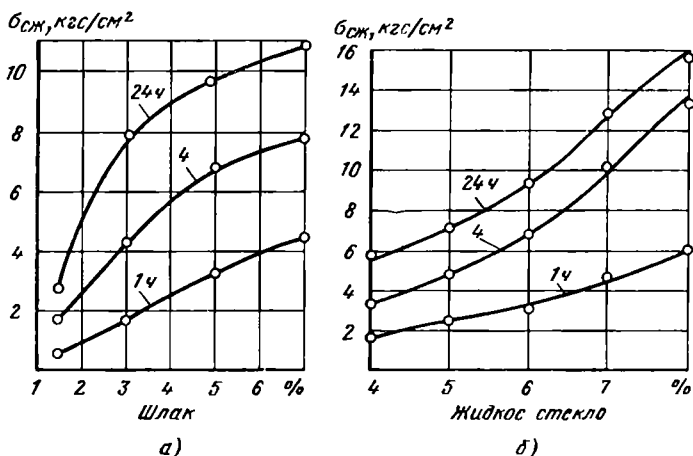


Рис. 71. Влияние количества феррохромового шлака в смеси (а) и количества жидкого стекла в смеси со шлаком (б) на их прочность через 1; 4 и 24 ч

стекла, равного 6% (а) и влияние количества жидкого стекла при постоянном содержании шлака, равном 5% (б). Пенообразователь — 0,5% контакта Петрова газойлевого (нейтрализованного) и 0,05% мылонафта.

При замене в смесях комбинированного пенообразователя на 0,1—0,12% ДАС-РАС прочность смесей снижается примерно на 15—20% вследствие повышения устойчивости пены.

Т а б л и ц а 35. Составы и свойства ЖСС на жидком стекле с феррохромовым шлаком и нефелиновым шламом

| Компоненты | Содержание компонентов, мас. ч. | | | |
|--|---------------------------------|----------|---------------|----------|
| | | | | |
| Кварцевый песок | 95—97 | | 97 | |
| Феррохромовый шлак, $S_{уд} = 2000 \div \div 2500 \text{ см}^2/\text{г}$ | 3—5 | | — | |
| Нефелиновый шлак, $S_{уд} = 7000 \div \div 8000 \text{ см}^2/\text{г}$ | — | | 3 | |
| Жидкое стекло, $M = 2,6 \div 2,8$, $\rho = 1,48 \div 1,50 \text{ г/см}^3$ | 6—7 | | 3,5—4,5 | |
| Вода | 1,5—2,0 | | 1,5—2,0 | |
| Пенообразователь: Контакт Петрова Мылонафт | 0,5 0—0,15 | — | 0,5 0—0,15 | — |
| ДС-РАС | — | 0,1—0,15 | — | 0,1—0,15 |
| Свойства смесей | | | | |
| Прочность при сжатии, кгс/см ² , через: | | | | |
| 1 ч | 2,5—5,5 | | 2,0—3,5 | |
| 3 ч | 5,0—8,5 | | 5,0—6,5 | |
| 24 ч | 8,0—13,0 | | 7,0—12,5 | |
| Газопроницаемость через: | | | | |
| 1 ч | 200—250 | 70—80 | 200—250 | 70—80 |
| 24 ч | 400—500 | 300—500 | 400—500 | 400—500 |
| Устойчивость пены, мин | 3—20 | | 3—5 | |

С учетом приведенных на рис. 71, а и б данных, для получения ЖСС с необходимыми прочностными и технологическими свойствами в смесь следует вводить 3—5% феррохромового шлака и 6—7% жидкого стекла.

Отличительной особенностью ЖСС с нефелиновым шламом является большая дисперсность шлама и его высокая активность. Поэтому рецептуры смесей с нефелиновым шламом требуют уточнения. На рис. 72 показано влияние жидкого стекла при 3% шлама на прочностные свойства смеси (а) и влияние количества шлама на те же свойства при 4% жидкого стекла¹ (б). Пенообра-

¹ Исследования проводились под руководством И. В. Валнсовского.

зователь — 0,5% контакта Петрова (нейтрализованный) и 0,05% мылонафта.

Из приведенных данных видно, что содержание нефелинового шлама в смеси можно ограничить 3%, а количество жидкого стекла 3,5—4,5%. Преимущества этой смеси по сравнению со смесью на феррохромовом шлаке — низкое содержание жидкого стекла, что резко улучшает выбивку смесей из отливок. Недостаток смеси — ограниченная живучесть (устойчивость пены не более 3—5 мин), в то время как в жидких смесях с феррохромовым шлаком это свойство можно регулировать в большом диапазоне, изменяя, например, соотношение между контактом Петрова и мылонафтом.

Составы и свойства ЖСС на жидком стекле с феррохромовым шлаком и нефелиновым шлаком приведены в табл. 35.

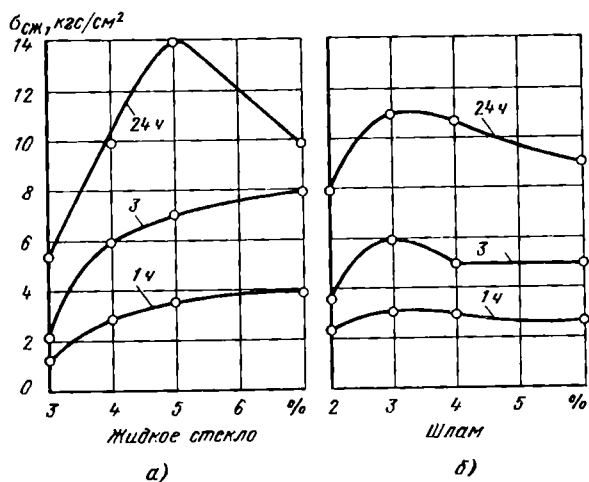


Рис. 72. Влияние жидкого стекла в смеси со шлаком (а) и нефелинового шлама (б) на их прочность через 1; 3 и 24 ч

ЖСС с кремнефтористоводородной кислотой

В табл. 36 приведены составы и свойства ЖСС с кремнефтористоводородной кислотой при различном соотношении между связующим и отвердителем, изменявшемся в пределах от 2 : 1 до 1 : 1 по объему или от 2,75 : 1 до 1,38 : 1 по массе.

Для приготовления жидкой смеси применяли керосиновый контакт Петрова, так как ДС-РАС в составе этих смесей дает очень высокую устойчивость пены.

Кислоту можно вводить в смесь как отдельно от жидкого стекла (сначала вводят кислоту, затем остальные жидкие компоненты), так и непосредственно в жидкое стекло перед приготовлением смеси.

К числу важных преимуществ этих смесей следует отнести простоту приготовления, отсутствие порошкообразных отверди-

Т а б л и ц а 36. Составы и свойства ЖСС с кремнефтористоводородной кислотой

| Компоненты | Содержание компонентов на 100 мас. ч. кварцевого песка в смесях | | | | | | |
|--|---|------|------|------|------|-------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Жидкое стекло, $\rho = 1,46$, г/см ³ , $M = 2,7$ | 6,8 | 5,85 | 5,85 | 5,1 | 6,8 | 6,0 * | 4 * |
| Кислота H ₂ SiF ₆ , 8%-ный раствор | 2,5 | 2,12 | 2,12 | 3,7 | 2,5 | 2,62 | 2,62 |
| Контакт Петрова (керосиновый нейтрализованный) | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,05 | 0,3 | 0,1 |
| Отношение $\frac{\text{жидкое стекло}}{\text{кислота}}$ | 2,75 | 2,75 | 2,75 | 1,38 | 2,75 | 2,3 | 1,53 |
| Свойства смесей | | | | | | | |
| Предельное напряжение сдвига, дин/см ² | 860 | 900 | 820 | 1000 | 950 | 1000 | 1300 |
| Предел прочности при сжатии, кгс/см ² , через: | | | | | | | |
| 1 ч | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 1,6 | 1,3 | 2,7 | 2,3 |
| 3 ч | 4,0 | 3,4 | 2,5 | 4,4 | 3,8 | 4,8 | 4,6 |
| 24 ч | 13,0 | 16,0 | 11,0 | 6,2 | 11,5 | 9,0 | 6,3 |
| Устойчивость пены, мин | 20 | 25 | 30 | 3 | 25 | 5 | 6 |

* Жидкое стекло плотностью 1,48 г/см³.

телей, низкую стоимость и высокую газопроницаемость (через 1 ч — 200—300, через 2 ч — 400—500). Прочностные и другие технологические свойства смесей также достаточно высокие.

Другие составы ЖСС с жидким стеклом

Ранее отмечалось, что ЖСС могут отверждаться и другими металлургическими шлаками — электропечными, мартеновскими, доменными. Жидкие смеси, отверждаемые домолотым доменным шлаком, с удовлетворительными прочностными и технологическими свойствами разработаны Х. И. Вишняковым.

Во Франции Техническим центром литейного производства получены ЖСС с низкомодульным жидким стеклом (рекомендуемый модуль ~2,0) и молотым доменным шлаком с основностью CaO/SiO₂ 1,3—1,45 [91]. Типовой состав смеси (мас. ч.): 100 кварцевого песка, 5 жидкого стекла, 6 доменного шлака с удельной поверхностью 3200 см²/г, 3,2 воды, 0,05—0,10 ПАВ. По скорости

твердения и прочности эти смеси не уступают смесям на жидком стекле с феррохромовым шлаком.

При отсутствии материалов, богатых двухкальциевым силикатом, таких, как феррохромовый шлак, для отверждения смесей можно применять и некоторые виды цементов. Как уже известно, с высокомодульным стеклом портландцемент реагирует мгновенно. Нами было показано [Пат. 1283301 (Англия)], что снижая модуль жидкого стекла и применяя обычный портландцемент вместо феррохромового шлака, можно получить ЖСС с необходимыми живучестью, скоростью твердения и прочностью.

В ряде зарубежных работ [92, 96, 101] описана возможность использования для самопроизвольного затвердевания жидких смесей с жидким стеклом нескольких разновидностей цемента: обычного, низкотемпературного, сульфатостойкого и др. Лучшим из них оказался сульфатостойкий цемент. При пониженном модуле жидкого стекла с этим цементом можно получить достаточно технологичные с удовлетворительными прочностными характеристиками ЖСС.

Из патентных публикаций известны и другие материалы, предлагаемые для самозатвердевания ЖСС с жидким стеклом: ферросилиций, фторосиликаты, титанаты, вольфраматы натрия и калия, различные силикаты и пр.

ЖСС с лигносульфонатами СДБ

Для приготовления жидких смесей с алюминатными отвердителями можно пользоваться СДБ с разными основаниями. Тем не менее предпочтение должно быть отдано Краснокамской СДБ с Ca — Na основаниями, так как присутствие в лигносульфонатах аммиачных оснований при твердении смесей приводит к выделению аммиака, имеющего неприятный запах.

Состав оснований лигносульфонатов СДБ, выпускаемых некоторыми целлюлозно-бумажными комбинатами следующий:

| | |
|-------------------------|-----------------------|
| Балахнинский | Ca—NH ₄ |
| Краснокамский | Ca—Na |
| Солнкамский | Ca—Na—NH ₄ |
| Слокский | Ca—Na |

Выбирать оптимальную концентрацию и плотность растворов СДБ нужно с учетом их вязкости. На рис. 73 приведена зависимость вязкости растворов Краснокамской СДБ от содержания сухих веществ. При 34—37% сухих веществ происходит резкое повышение вязкости растворов. Эту концентрацию следует считать предельно допустимой. Она соответствует плотности растворов, равной 1,17—1,20 г/см³.

Смеси с алюминатным спеком. Из-за высокой вязкости раствора связующего для перевода смеси в жидкое состояние количество ДС-РАС следует увеличить до 0,55—0,65%. Хорошие технологические свойства смеси можно получить, пользуясь

спеком определенной гранулометрии с размером частиц 0,3—1,0 мм. При более мелком спеке активность его слишком велика. Содержание спека в смеси может изменяться от 2,5 до 5,0%, количество СДБ плотностью 1,17—1,20 г/см³ — от 6,0 до 8,0%. Прочность таких смесей через 1 ч — 1,0—4,5 кгс/см², через 24 ч — 3,5—7,0 кгс/см². Несмотря на достаточно хорошие прочностные показатели, ЖСС с СДБ и спеком твердеет неравномерно по объему — сердцевина стержней сырая и имеет пониженную прочность. Этот недостаток можно устранить с помощью добавки в смесь 1—2% портландцемента, связывающего воду и обеспечивающего однородное твердение в объеме смеси. Скорость твердения смесей можно регулировать в пределах от 10 до 40 мин.

Основное влияние на свойства смеси оказывает плотность жидкой композиции. Увеличение плотности раствора связующего на каждые 0,02 г/см³ повышает предельное напряжение сдвига на 300 дин/см² (ухудшает текучесть), снижает живучесть на 3 мин, но повышает прочностные характеристики через 1,3 и 24 ч на 1,5 кгс/см². Газопроницаемость смесей после 6—7 ч свыше 100, а спустя сутки — 150—200. Она вполне достаточна для заливки стержней и форм без тепловой сушки.

На рис. 74 приведена построенная И. В. Коренблюмом¹ с применением метода планирования экспериментов номограмма для определения прочности ЖСС на СДБ и спеке через 1 ч в зависимости от состава смеси. Номограммой пользуются следующим образом. Например, необходимо определить прочность через 1 ч твердения смеси следующего состава (мас. ч.): 95,2 песка, 3,3 спека, 1,5 цемента, 7 СДБ, 0,65 ДС-РАС. Транспарант (показан на рис. 74 в виде треугольника) накладывается на номограмму таким образом, чтобы одна его сторона проходила через точку пересечения линий с пометками: «спек — 3,3» и «цемент — 1,5». Вторая сторона ориентируется горизонтально с помощью серии параллельных линий и проходит через точку пересечения линий с пометками СДБ — 7 и ДС-РАС — 0,65. С линией, имеющей пометку плотность СДБ—1,18, третья сторона пересекается в точке, через которую проходит линия с отметкой «прочность

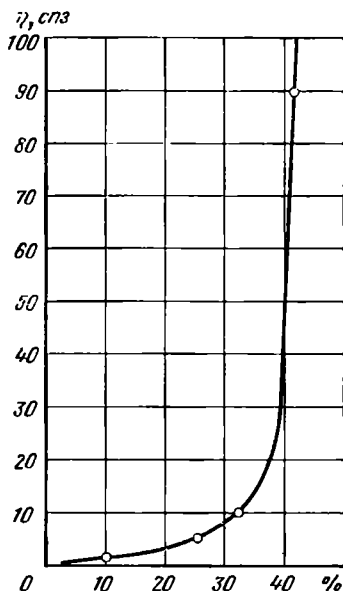


Рис. 73. Зависимость вязкости СДБ от содержания в ней сухих веществ

¹ Работа проводилась под руководством П. А. Борсука.

через 1 ч — 3». Таким образом, смесь приведенного выше состава имеет через 1 ч прочность 3 кгс/см².

Аналогичные номограммы построены для определения прочности через 3 и 24 ч, текучести и живучести смеси. Прочности смесей через сутки не превышают 6,5 кгс/см². Они могут быть повышены за счет добавки в смесь мочевины (до 1,5%).

Недостаток ЖСС на СДБ и спеке — низкая водостойкость, проявляющаяся в разупрочнении смеси при воздействии на нее влаги или паров воды, выделяющихся при заливке форм металлом, что может привести к деформации смеси или образованию дефектов при изготовлении отливок с толщиной стенок больше 20—25 мм. При тепловой подсушке форм и стержней в течение 2—3 ч этот недостаток смеси полностью устраняется.

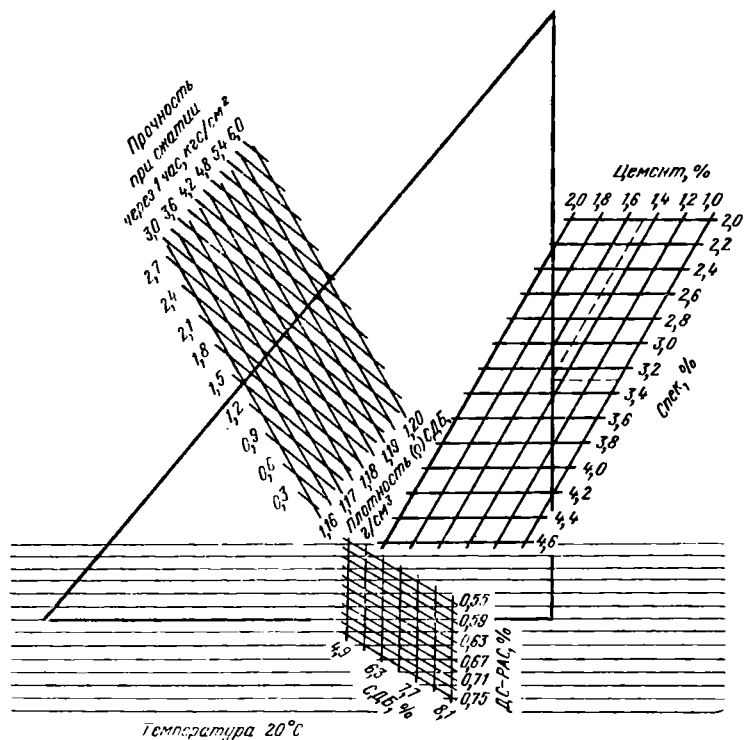


Рис. 74. Номограмма для определения прочности (через 1 ч) ЖСС на СДБ и спеке в зависимости от состава смеси

Смеси с трехкальциевым алюминатом. В табл. 37 приведены некоторые составы и свойства ЖСС с СДБ и синтезированным С₃А. Из таблицы видно, что путем изменения содержания в смеси отдельных компонентов можно в широком диапазоне регулировать свойствами смеси с чистым С₃А.

Т а б л и ц а 37. Составы и свойства ЖСС на основе СДБ и С₃А

| № смеси | Состав, мас. ч. | | | | | Устойчивость пены, мин | Предел прочности при сжатии, кгс/см ² , через | | |
|---------|-----------------|------------------|-----|------|--------|------------------------|--|-----|------|
| | Песок | С ₃ А | СДБ | Вода | ДС-РАС | | 1 ч | 3 ч | 24 ч |
| 1 | 95 | 5 | 5,5 | 1,85 | 0,35 | 24 | 12 | >13 | >13 |
| 2 | 95 | 5 | 7,5 | 2,5 | 0,17 | 2 | 32 | >32 | >32 |
| 3 | 96 | 4 | 5,5 | 1,9 | 0,40 | 40 | 6 | 7,3 | 8,9 |

Состав (мас. ч.) ЖСС с синтезированным нами отвердителем (см. гл. 4), содержащим 47% С₃А: 92,5 кварцевого песка К02, 7,5 синтезированного отвердителя, 5,0 СДБ ($\rho = 1,27 \text{ г/см}^3$), 3,0 воды, 0,3 ДС-РАС. Предел прочности смеси при сжатии (кгс/см²) через 1 ч составляет 4,5, через 3 ч — 8,7, через 24 ч — 12,4.

Газопроницаемость смеси через 1 ч равна 100—120, через 24 ч — 200—250.

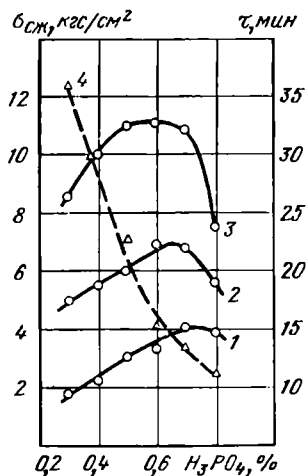
Снижая плотность СДБ до 1,105—1,107 г/см³, можно приготовить (благодаря хорошим пенообразующим свойствам разбавленных растворов СДБ) жидкую смесь с синтезированным отвердителем и без дополнительного введения ПАВ.

ЖСС с синтетическими смолами

На рис. 75 представлена зависимость прочности и продолжительности твердения смесей со смолой МФФ от содержания катализатора — ортофосфорной кислоты. Лучшие прочностные характеристики имеют смеси с 0,5—0,7% ортофосфорной кислоты при 2,7—3,0% смолы. Из пенообразователей можно применять ДС-РАС в количестве 0,06—0,08% или контакт Петрова — 0,5—0,6%. Так как последний представляет собой смесь сульфокислот, для мочевиноформальдегидных смол он может служить одновременно и катализатором твердения и пено-

Рис. 75. Влияние содержания H_3PO_4 (45%-ный раствор) на прочность и продолжительность твердения смеси:

1, 2, 3 — прочность при сжатии через 1; 3 и 24 ч;
4 — продолжительность твердения



образователем. В частности, при содержании в смеси 3,0—3,5% смолы УКС и 0,3—0,4% контакта Петрова (без добавки ортофосфорной кислоты) предел прочности при сжатии через 1 ч состав-

ляет 2,5—3,5, через 3 ч равен 3,5—4,5 и через 24 ч 12—13 кгс/см²; устойчивость пены 3 мин.

Отличительной особенностью жидких смесей со смолами являются низкие устойчивость пены и живучесть смесей (2—5 мин), что объясняется присутствием в их составе кислотных катализаторов и фурилового спирта (в смоле КФ-10), являющихся сильными пеногасителями.

Устойчивость пены и живучесть этих смесей можно увеличить некоторым повышением содержания ДС-РАС или применением, наряду с ДС-РАС, стабилизаторов пены, например сульфоната. По нашим данным, жидкие смеси с удовлетворительными технологическими свойствами можно получить при содержании фурилового спирта в смоле до 20%. Фуриловый спирт повышает прочность смеси и ее термостойкость, но как уже упоминалось, резко снижает устойчивость пены.

Для увеличения живучести, замедления твердения и повышения прочности смеси на более поздних стадиях твердения можно применять комбинированный пенообразователь — смесь ортофосфорной кислоты (45%-ный раствор) и хлорного железа (30%-ный раствор) в различном соотношении, вводя их в смесь в том же количестве (0,6%).

Представляет интерес разработанная в ПНР [98] технология изготовления стержней из ЖСС с синтетическими смолами, так называемый «Синфло-процесс». Процесс совмещает преимущества ЖСС и смесей на фурановых смолах. В состав смеси входит синтетическая смола ZLB60, катализатор H_3PO_4 и ПАВ. Общее содержание в смеси жидких компонентов не превышает 4%. Прочность смеси при сжатии через 1 ч составляет 2—3, через 3 ч 3—6, через 24 ч — 10—20 кгс/см². Приготавливают смесь в смесителях специальной конструкции, предусматривающих подачу воздуха в смесь при перемешивании. Процесс «Синфло» внедрен на предприятиях ПНР. Имеется опыт изготовления стальных отливок со стенками толщиной до 150 мм.

В Англии фирмой The White Sea and Baltic Co. Ltd. запатентован способ «Супин-фло» [Пат. 1373647 (Англия)], который представляет собой разновидность процесса «Синфло». Жидкая смесь содержит 1—5% смоляного связующего, 0,5—2,5% отвердителя, менее 2,5% воды, 0,1—0,5% пенообразующей добавки и 0,05—0,5% силана от массы смолы. Смоляное связующее является продуктом поликонденсации формальдегида совместно с фуриловым спиртом, фенолом или мочевиной. Применяются известные отвердители — серная кислота, смесь фосфорной кислоты и п-толуолсульфокислоты.

Смесь приготавливают [102] в специальном смесителе с массой замеса 265 кг. Сухой песок сначала смешивают с катализатором, оживающим песок (содержание катализатора 2,5%). Затем вводят жидкое связующее в количестве 2%. Общая продолжительность приготовления смеси 2,5—3 мин.

К преимуществам смеси относят высокую прочность после затвердевания, хорошую выбиваемость и возможность ее полной регенерации. Продолжительность твердения смеси в стержневом ящике 45—90 мин.

Жидкие цементные смеси

Содержание портландцемента в составах ЖСС может быть в пределах 10—15%. Верхний предел — максимально допустимый из технологических соображений, так как повышенное количество цемента в смеси снижает ее огнеупорность, ухудшает текучесть, для восстановления которой приходится чрезмерно увеличивать влажность смеси. Нижний предел по содержанию цемента может быть снижен лишь в случае применения специального цемента с более высокой вяжущей способностью или в случае введения в смесь компонентов, не только ускоряющих твердение

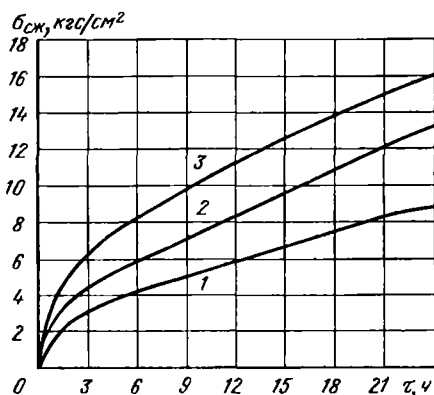


Рис. 76. Зависимость прочности цементных смесей от состава комплексной добавки:

- 1 — 1% карбоната, 0,3% алюмината;
 2 — 1,5% карбоната, 1,2% алюмината;
 3 — 2% карбоната, 1,5% алюмината

портландцемента, но и участвующих вместе с ним в формировании прочности. Примеры таких смесей будут приведены ниже.

На рис. 76 показан характер твердения жидких цементных смесей, содержащих 10% портландцемента марки 500 и различное количество предложенного нами совместно с В. Г. Кузнецовым комплексного ускорителя твердения. Видно, что чем выше содержание в смеси карбоната щелочного металла, тем больше можно ввести алюмината и тем в большей степени представляется возможным интенсифицировать процесс твердения.

На скорость твердения сильно влияние оказывает удельная поверхность портландцемента (табл. 38). Увеличение удельной поверхности цемента в 1,8 раза вызывает повышение прочности смеси в 1,5 раза при той же рецептуре.

Можно рекомендовать следующий состав ЖСС (в мас. ч.) с портландцементом и комплексным ускорителем твердения: 90 кварцевого песка, 10 портландцемента марки 400 или 500, 7—8 воды, 1—2 карбоната, 0,7—1,5 алюмината, 0,1 пенообразователя ДС-РАС.

Физико-механические свойства смеси: предельное напряжение сдвига 1100—1900 дин/см², устойчивость пены 5—20 мин, продолжительность твердения смеси в оснастке 50—60 мин, предел прочности при сжатии (кгс/см²): через 1 ч — 1,2—3,0, через 3 ч — 2,0—4,5, через 24 ч — 8—16.

Т а б л и ц а 38. Влияние удельной поверхности портландцемента на прочность смесей

| Удельная поверхность портландцемента, см ² /г | Устойчивость пены, мин | Предел прочности при сжатии, кгс/см ² , через | | |
|--|------------------------|--|-----|------|
| | | 1 ч | 3 ч | 24 ч |
| 2500 | 20 | 2,0 | 2,5 | 9,5 |
| 4500 | 7 | 3,0 | 4,5 | 14,0 |

Следует отметить, что приведенные выше свойства смесей удается получить на портландцементах немногих заводов. Для приготовления ЖСС лучшими являются портландцементы Подольского, Белгородского, Косогорского, Горнозаводского и Руставского заводов, дающих близкие показатели по скорости твердения и прочности смесей.

Из строительной практики известно, что цементный клинкер твердеет гораздо быстрее готового цемента, так как в последний обычно вводят различные инертные наполнители и замедлители схватывания. Тем не менее получить на клинкере технологические жидкие смеси ранее не удавалось. Применяя карбонат, оказывающий благоприятное влияние не только на твердение, но и на текучесть, на цементном клинкере можно получить ЖСС, удовлетворяющие основным технологическим требованиям. При этом могут быть использованы клинкеры различных заводов при размоле их до удельной поверхности 2500—3500 см²/г.

Из других составов жидких цементных смесей, разработанных в СССР и за рубежом, можно назвать следующие.

П. П. Бергом, С. И. Плиссом и др. предложена ЖСС с глиноземистым цементом и ускорителями твердения [А. с. 257708 (СССР)]. Смесь содержит (%): 96—85 кварцевого песка; 4—15 глиноземистого цемента; 1—4 СДБ; 0,5—2 связующего КВС; 0,1—2 ускорителя твердения; 1—5 воды. В качестве ускорителей твердения применяют сульфаты или хлориды железа, натрия, калия, кальция. СДБ и КВС используют как поверхностно-активные добавки, улучшающие выбиваемость смесей. В зависимости от состава твердение смеси в оснастке составляет 25—120 мин.

В Щецинском политехническом институте (ПНР) разработаны ЖСС с портландцементом и синтетическим активатором твердения К1 [79]. Активатор К1 представляет собой специально переработанный побочный продукт, получаемый при производстве огне-

упоров с удельной поверхностью $\sim 3500 \text{ см}^2/\text{г}$, содержащий натриевые соли. Активатор проявляет свое действие при определенной величине рН смеси, которая регулируется добавками NaOH. Состав смеси (%): 100 песка; 8 цемента; 1,5—2,0 активатора K1; 0,2—0,4 NaOH; 0,2—0,3 детергента (ПАВ); 10—12 воды. За счет применения активатора продолжительность твердения смеси в оснастке сокращается до 30—40 мин.

Жидкую цементную смесь, разработанную в экспериментальном металлургическом центре S.P.A. (Италия) [89] готовят на глиноземистом цементе с ускорителем твердения хлористым литием. Ориентировочное содержание основных компонентов смеси (%): 8 цемента; 6 воды; 0,018 LiCl; 0,05 ПАВ. Роль добавки, изменяющей рН смеси и регулирующей скорость твердения, выполняет хлористый литий. Через 30 мин после приготовления смесь имеет прочность при сжатии 1—1,5 кгс/см². ПАВ состоит из смеси анионноактивного и неионогенного вещества.

В зарубежных патентах этой фирмы (S.P.A.) предусмотрено введение в смесь также CaSO₄ в количестве 5—35% от массы глиноземистого цемента или до 4% фенолрезорциновой смолы. В последнем случае содержание цемента может быть снижено. Введение двух последних добавок значительно повышает начальные и конечные прочности.

В японских патентных публикациях предлагаются многочисленные ускорители твердения жидких цементных смесей, например меласса с ацетатом марганца [Пат. 23061 (Япония)]; хлористый кальций, патока и алюминат натрия [Пат. 31490 (Япония)]; патока и лигнин [Пат. 47-30810 (Япония)]; жидкое стекло, NaHCO₃ и MgF₂ [Пат. 47-31212 (Япония)] и др.

В заключение уместно отметить, что практически все приведенные в настоящей главе составы ЖСС можно применять так же, как обычные пластичные или сыпучие самотвердеющие смеси. Для этого из составов ЖСС достаточно исключить поверхностно-активное вещество и, в случае необходимости, подвергнуть смесь небольшой корректировке. В подтверждение сказанного достаточно сослаться на широкое распространение в настоящее время на заводах СССР и других стран нежидких, обычных пластичных самотвердеющих смесей с жидким стеклом и двухкальциевым силикатом.

2. СВОЙСТВА ЖСС

В настоящее время известно два различных подхода к классификации свойств формовочных смесей.

П. П. Берг [4] подразделяет свойства формовочных материалов и самих смесей на первичные и вторичные. Первичные свойства относятся в основном к исходным формовочным материалам, а вторичные — к формовочным смесям. Вторичные свойства смесей условно делятся на четыре группы:

1) физические (теплопроводность, теплоемкость, огнеупорность);

2) гидравлические (пористость, газопроницаемость, газотворность);

3) механические (прочность смесей во влажном состоянии и после нагрева);

4) технологические (текучесть, пригораемость, долговечность).

Б. Б. Гуляев и В. С. Кривицкий [22], исходя из схемы кругооборота смесей в литейном цехе, подразделяют их свойства на три группы:

1) технологические, которые проявляются на стадии переработки смесей и формовки (например, прилипаемость, живучесть, текучесть, выбиваемость и др.);

2) рабочие, проявляющиеся на стадии взаимодействия смеси с металлом (например, газопроницаемость, газотворность, пригораемость и пр.);

3) общие, характеризующие формовочную смесь как дисперсную систему (например, объемная масса, пористость, влажность и др.).

Как видим, классификация свойств смесей носит условный характер и определяется теми классификационными признаками, которые положены в ее основу. Что касается жидких самотвердеющих смесей, то остановимся лишь на основных, наиболее характерных свойствах, в значительной мере определяющих специфические особенности этих смесей.

К таким свойствам ЖСС можно отнести текучесть, живучесть, прочность, продолжительность твердения, гидравлические свойства и выбиваемость. Из гидравлических свойств ЖСС следует выделить газопроницаемость и газовый режим стержней и форм. Прочностные свойства жидких смесей и продолжительность их твердения были подробно рассмотрены выше.

Для удобства изложения свойства смесей условно разделены на две группы: 1) свойства при нормальных температурах; 2) свойства при высоких температурах.

К первой группе свойств мы относим текучесть, живучесть, прочность, газопроницаемость и взаимосвязь основных свойств между собой.

Вторая группа свойств включает газовый режим, прочность смесей при нагреве и после охлаждения, в том числе свойства, определяющие выбиваемость смеси, ее податливость и деформацию.

Основные свойства жидких смесей рассматриваются на примере ЖСС с жидким стеклом и феррохромовым шлаком. Свойства других составов жидких смесей приводятся главным образом для сравнения и сопоставления.

Изучению свойств ЖСС посвящены многочисленные работы отечественных и зарубежных исследователей.

Большинство из опубликованных работ носят разрозненный характер, в них рассматривается какое-то одно свойство ЖСС

в отрыве от других их характеристик и не дается достаточно полного представления о специфических свойствах жидких смесей.

Как будет показано ниже, важной особенностью ЖСС является то, что их основные свойства тесно взаимосвязаны. Свойства ЖСС должны оцениваться комплексно, с одновременным контролем нескольких характеристик смеси.

Текучесть

Под текучестью формовочных смесей в общепринятом понимании подразумевают их способность перемещаться под действием внешних сил или собственного веса и воспроизводить конфигурацию стержневого ящика или модели. Течение смеси под воздействием собственного веса означает сыпучесть. В этих случаях текучесть определяется как технологическое понятие. Независимо от степени текучести обычных формовочных смесей, изготовление из них стержней и форм должно сопровождаться обязательным уплотнением смеси. Различия могут быть лишь в методах и усилиях уплотнения.

Применительно к жидким самотвердеющим смесям термин текучесть приобретает более точный физический смысл. Он больше соответствует своему буквальному значению. Здесь текучесть проявляется как самостоятельный фактор формирования стержня и формы, когда смесь действительно может течь под воздействием собственного веса, свободно заполняя полость стержневого ящика или воспроизводя конфигурацию модели без каких-либо механических усилий. Высокая текучесть ЖСС позволяет полностью отказаться от уплотнения смеси при формовке.

Обычная, нежидкая формовочная смесь представляет собой пористую дисперсную систему, обладающую определенной степенью связности или сцепления. Сопротивление сдвигу ($\tau_{сд}$, кгс/см²) такой и аналогичной ей систем [2] в соответствии с законом Кулона обусловлено действием сил трения и сцепления между частицами смеси:

$$\tau_{сд} = p_n \operatorname{tg} \varphi + c', \quad (20)$$

где p_n — нормальное напряжение, кгс/см²; φ — угол внутреннего трения, а $\operatorname{tg} \varphi$ представляет собой коэффициент внутреннего трения f ; c' — сцепление на единицу площади, кгс/см².

Силы сцепления вызываются рядом факторов: присутствием в смеси связующих компонентов, действием молекулярных и капиллярных сил. Для сухого песка силы сцепления практически равны нулю ($c' = 0$) и уравнение (20) принимает вид

$$\tau_{сд} = p_n \operatorname{tg} \varphi.$$

При увлажнении песка силы сцепления сначала возрастают, затем, по мере увеличения толщины пленки, снижаются.

Т а б л и ц а 39. Некоторые характеристики кварцевого песка и песчано-бентонитовой смеси

| Материал | φ° | c' , кгс/см ² | T_c | ρ , г/см ³ |
|----------------------------|-----------------|----------------------------|-----------|----------------------------|
| Кварцевый песок | 47—52 | 0 | 0,1—0,15 | 1,48—1,50 |
| Песчано-бентонитовая смесь | 38—41 | 0,1—1,0 | 0,22—0,26 | 1,35—1,66 |

Коэффициент внутреннего трения зависит от крупности и формы зерен смеси, от степени уплотнения и величины пористости. Пески с остроугольными шероховатыми зёрнами обладают значительным внутренним трением.

П. П. Берг [3] приводит следующие значения угла внутреннего трения φ° , сил сцепления c' для чистого кварцевого песка и песчано-бентонитовой смеси (10% бентонита, 6,5% воды) при различной плотности смеси ρ и текучести $T_c = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}$, представляющей собой отношение нормального напряжения σ_1 к боковому напряжению σ_2 (табл. 39).

В табл. 40, по данным работы [97], приведены средние значения угла внутреннего трения φ и коэффициента внутреннего трения f для некоторых материалов, применяющихся в составах ЖСС.

По мнению С. С. Жуковского [26], сопротивление сдвигу для сыпучих самотвердеющих смесей типа ХТС зависит главным образом от сил сцепления c' . В жидких смесях вследствие разбавления твердых частиц смеси пузырьками пены силы внутреннего трения и сцепления снижаются до минимума. В этом случае коэффициент внутреннего трения смеси может характеризоваться ее вязкостью η , а силы сцепления — предельным напряжением сдвига θ и уравнение (20) превращается в уравнение Шведова—Бингама

$$\tau_{сд} = \rho_n \eta + \theta.$$

Нашими работами, выполненными совместно с С. С. Жуковским, показано, что ЖСС относятся к числу структурированных жидкостей, не подчиняющихся законам Ньютона и Пуазейля. Для

Т а б л и ц а 40. Значения φ и f для некоторых материалов

| Материал | φ° | f |
|---|-----------------|------|
| Кварцевый песок (средней зернистости) | 28 | 0,53 |
| Цемент марки 250 | 36 | 0,73 |
| Феррохромовый шлак | 50 | 1,19 |
| Смесь из 100 частей песка и 5 частей феррохромового шлака | 35 | 0,70 |

истинных ньютоновских жидкостей градиент скорости сдвига пропорционален приложенному напряжению:

$$\tau_{сд} = \eta \frac{du}{dx},$$

где $\tau_{сд}$ — напряжение сдвига; η — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом вязкости; $\frac{du}{dx}$ — градиент скорости.

Для ньютоновских жидкостей вязкость не зависит от скорости сдвига. Кривая течения для этих жидкостей в координатах напряжение — скорость сдвига имеет вид прямой, проходящей через начало координат с котангенсом угла наклона (рис. 77, кривая 1).

Жидкости, не подчиняющиеся закону Ньютона, называются аномальными или неньютоновскими. Изучая эту аномальность, Бингам в 1922 г. предположил, что в системе с малопрочной пространственной структурой течение может начаться тогда, когда напряжение сдвига $\tau_{сд}$ превысит некое критическое значение θ , необходимое для разрушения структуры, т. е. когда начнет соблюдаться условие $\tau_{сд} - \theta > 0$. Такое течение Бингам назвал пластическим, а критическое (предельное) напряжение сдвига θ —

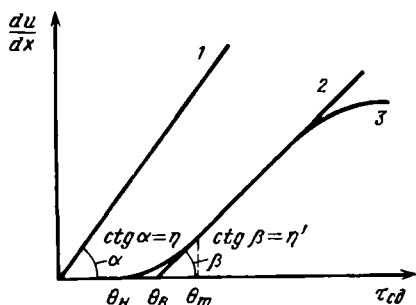


Рис. 77. Кривые течения нормальных (1) и аномальных (2 и 3) жидкостей

пределом текучести. Поэтому для систем с пластическим течением уравнение Ньютона заменяется уравнением Бингама:

$$\tau_{сд} - \theta = \eta' \frac{du}{dx} \quad \text{или} \quad \tau_{сд} = \eta' \frac{du}{dx} + \theta,$$

где η' — вязкость, соответствующая пластическому течению системы.

При отсутствии в системе пространственной структуры значение θ становится равным нулю и уравнение Бингама переходит в уравнение Ньютона, а пластическая вязкость η' — в истинную вязкость.

Таким образом, для неньютоновских жидкостей течение характеризуется двумя параметрами — предельным напряжением сдвига θ и пластической вязкостью η' . Бингам принимал, что после того как $\tau_{сд}$ превысит θ и система начнет течь, вязкость ее оста-

нется постоянной. В этом случае зависимость $\frac{du}{dx}$ от $\tau_{сд}$ будет выражаться прямой линией с котангенсом угла β , образуемого прямой 2 (рис. 77) с осью абсцисс и равного пластической вязкости η' . На самом деле, для большинства структурированных систем зависимость $\frac{du}{dx}$ от $\tau_{сд}$ выражается не прямой, а кривой (рис. 77, кривая 3). Объясняется это тем, что после достижения предела текучести пространственная структура в системе разрушается не сразу, а постепенно, с увеличением градиента скорости сдвига.

Соответственно можно различать три критических напряжения на сдвиг: 1) θ_n — минимальный предел текучести, отвечающий началу течения — начало разрушения пространственной структуры; 2) θ_b — предел текучести по Бингаму и 3) θ_m — максимальный предел текучести, при котором кривая переходит в прямую линию. θ_m соответствует тому напряжению сдвига, при котором структура в жидкости полностью разрушается.

Свойства ЖСС с момента их приготовления быстро изменяются во времени. Причиной этого является разрушение пены и протекающий в системе процесс структурообразования.

Для изучения реологических свойств структурированных систем существуют различные методы. Вискозиметрические методы позволяют установить непосредственную связь между напряжением и скоростью сдвига.

Метод С. Я. Вейлера и П. А. Ребиндера основан на тангенциальном смещении рифленной пластинки, погруженной в исследуемую систему. Напряжение сдвига в этом случае вычисляют по растяжению предварительно прокалиброванной пружины.

Использованный нами (совместно с С. С. Жуковским) для определения реологических свойств жидких смесей ротационный вискозиметр РВ-4 конструкции М. П. Воларовича (рис. 78) состоит из двух цилиндров — неподвижного цилиндра 1 с рифленной внешней поверхностью, расположенного соосно внутри полого, вращающегося цилиндра 2. Пространство между цилиндрами заполняется жидкой смесью. Полый цилиндр приводится во вращение с помощью грузов, прикрепляемых к нити, перекинутой через блоки 3 и намотанной на барабан 4. Система предусматривает возможность непрерывного нагружения нитей вискозиметра. С помощью описанного прибора снимали реологические кривые течения при различной нагрузке и соответственно различной частоте вращения внешнего цилиндра. По полученным экспериментальным данным с использованием известных формул рассчитывали реологические характеристики смеси — предельное напряжение сдвига θ и пластическую вязкость η' .

Изучали жидкую самотвердеющую смесь с феррохромовым шлаком обычного состава, в качестве пенообразователя применяли контакт Петрова (газойлевый), с мылонафтом. Для получения сме-

сей с различной текучестью изменяли интенсивность перемешивания — число оборотов смесительного вала в минуту было равным 32; 38 и 52.

Результаты опытов представлены на рис. 79. Полученные кривые течения свидетельствуют о том, что ЖСС является типичной вязкопластичной системой, для которой характерно наличие предельного напряжения сдвига. С увеличением интенсивности перемешивания подвижность жидкой смеси возрастает и предельное напряжение сдвига уменьшается, в то время как пластическая вязкость почти не изменяется. Отсюда следует вывод, что реологические свойства жидкой смеси характеризуются в основном предельным напряжением сдвига, а не пластической вязкостью.

Как уже отмечалось, величиной предельного напряжения сдвига можно с достаточной точностью оценивать степень текучести или подвижности жидкой смеси.

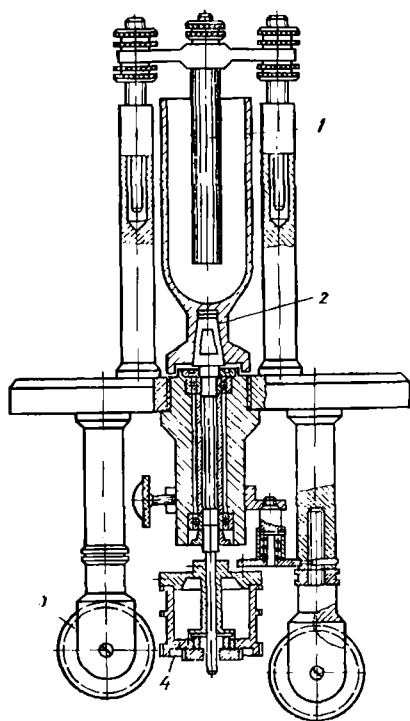


Рис. 78. Схема вискозиметра РВ-4

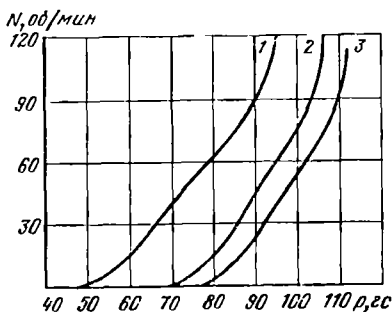


Рис. 79. Кривые течения жидкой смеси при различной интенсивности перемешивания:

1 — 52 об/мин; $\theta = 2020$ дин/см²; $\eta' = 16,2$ пз; 2 — 38 об/мин; $\theta = 3000$ дин/см²; $\eta' = 13,2$ пз; 3 — 32 об/мин; $\theta = 3270$ дин/см²; $\eta' = 14,0$ пз

Влияние продолжительности и интенсивности перемешивания.

На рис. 80 показано влияние продолжительности перемешивания на текучесть (предельное напряжение сдвига) и объем воздухововлечения смеси на жидком стекле без отвердителя. С увеличением продолжительности перемешивания текучесть смеси повышается (предельное напряжение сдвига падает), а объем воздухововлече-

ния возрастает, причем эти две характеристики между собой тесно связаны: чем больше воздухововлечение, тем выше текучесть.

По-иному ведет себя ЖСС типового состава с феррохромовым шлаком. Влияние продолжительности перемешивания этой смеси в промышленном смесителе емкостью 150 л на ее текучесть, характеризуемую диаметром расплыва конуса, и прочность показано на рис. 81. С увеличением продолжительности перемешивания текучесть самотвердеющей смеси возрастает до определенного предела, затем начинает падать и смесь постепенно переходит из жидкого состояния в сыпучее. Снижение текучести является следствием начинающегося при перемешивании смеси процесса твердения. Прочность смеси с увеличением продолжительности перемешивания непрерывно снижается, что отчасти объясняется повышением пористости смеси с возрастанием объема воздухововлечения, а также начинающимся процессом твердения и разрушением возникающей структуры.

Предельно возможная продолжительность перемешивания смеси в смесителях периодического действия после ввода жидкой композиции определяется активностью отвердителя. Для шлака средней активности продолжительность перемешивания не должна превышать 5—6 мин.

Повышение интенсивности перемешивания путем изменения частоты вращения лопастного вала приводит к весьма значитель-

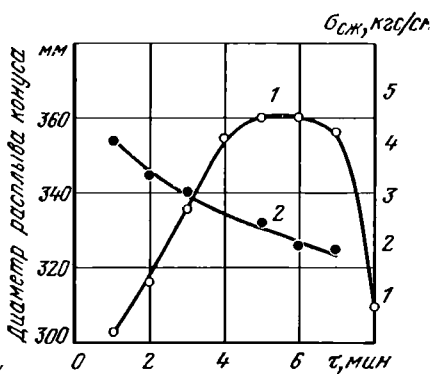
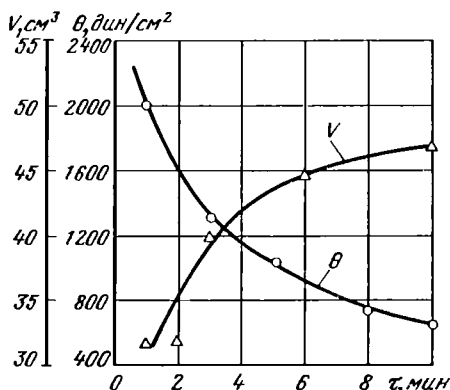


Рис. 80. Влияние продолжительности перемешивания смеси на предельное напряжение сдвига θ и объем воздухововлечения V

Рис. 81. Влияние продолжительности перемешивания на текучесть (1) и на прочность (2) смеси

ному повышению текучести и оказывает небольшое влияние на прочность смеси.

Зависимость текучести смеси от интенсивности перемешивания в смесителе емкостью 200 л представлена на рис. 82 [45]. Таким образом, продолжительность и интенсивность перемешивания могут служить эффективным средством повышения текучести ЖСС, однако пользоваться ими можно в разумных пределах.

Следует также иметь в виду, что с помощью названных технологических приемов повышение текучести без ущерба для прочности может быть достигнуто путем введения отвердителя в смесь в последнюю очередь.

Новые возможности для приготовления смесей с высокой текучестью открываются при использовании смесителей непрерывного действия, в которых продолжительность перемешивания смеси очень короткая, а частота вращения смесительного вала легко регулируется.

Влияние плотности жидкой композиции и ее расхода. Зависимость предельного напряжения сдвига и объема воздухововлечения от плотности жидкой композиции, состоящей из жидкого стекла, воды и контакта Петрова, для смеси без отвердителя показана на рис. 83.

Расход композиции составлял 8% от массы песка. Максимальные текучесть и объем воздухововлечения наблюдаются при плотности жидкой композиции 1,2—1,3 г/см³. Характер полученных зависимостей, по-видимому, объясняется влиянием вязкости жидкой композиции на условия пенообразования. Как известно, с понижением вязкости раствора пенообразующая способность возрастает, а устойчивость пены снижается. Поэтому снижение

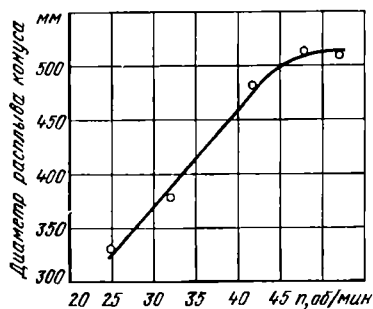


Рис. 82. Влияние интенсивности перемешивания на текучесть смеси

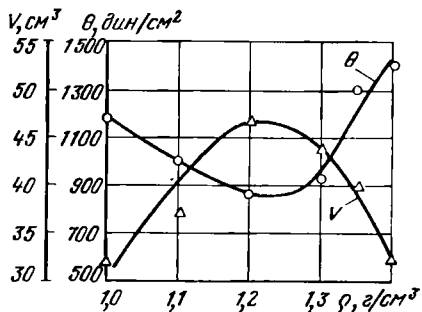


Рис. 83. Влияние плотности жидкой композиции на предельное напряжение сдвига и объем воздухововлечения

вязкости вызывает вначале увеличение объема воздухововлечения и повышение текучести. Вместе с тем постепенное снижение устойчивости пены приводит к тому, что часть ее начинает разрушаться в процессе пенообразования. При большом снижении вязкости скорость разрушения пены, по-видимому, начинает превышать скорость ее образования, что приводит к уменьшению объема воздухововлечения и снижению текучести.

В типовых составах ЖСС плотность и расход жидкой композиции обычно определяются рецептурой смеси. Для смесей с жидким стеклом плотность колеблется в пределах 1,30—1,36 г/см³.

Данные по влиянию расхода жидкой композиции плотностью 1,35 г/см³ на рассматриваемые свойства приведены на рис. 84.

Как и следовало ожидать, текучесть смеси с увеличением расхода жидкой композиции непрерывно возрастает — предельное напряжение сдвига снижается. При большом расходе жидкой составляющей объем вовлеченного воздуха в смеси почти не меняется, несмотря на то что текучесть при этом возрастает. Вероятно, повышение текучести в данном случае происходит за счет увеличения в системе жидкой фазы. Кроме того, при большом насыщении межзеренного пространства жидкостью условия пенообразования ухудшаются, а размеры образующихся пузырьков пены уменьшаются.

Влияние выдержки смеси после приготовления. Текучесть смесей после приготовления непрерывно снижается. Соответствующие экспериментальные данные для четырех составов жидких смесей с отвердителями и без них представлены на рис. 85. Из сопоставления кривых 1 и 3, 2 и 4 видно, что текучесть смесей с отвердителем меньше и снижается она быстрее, чем текучесть смесей без отвердителя. Снижение текучести при добавке в смесь тонкодисперсного шлака понятно, так как это равнозначно умень-

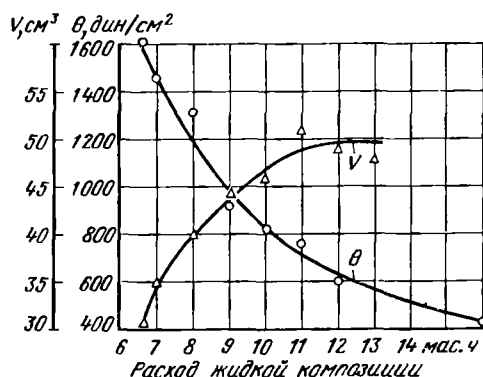


Рис. 84. Влияние расхода жидкой композиции на предельное напряжение сдвига и объем воздушовлечения

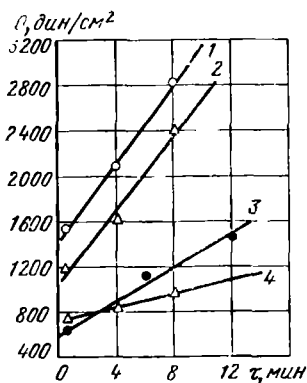


Рис. 85. Влияние продолжительности выдержки жидких смесей на их текучесть:

1 — ЖСС со шлаком; ПАВ — контакт Петрова с мылонафтом; 2 — ЖСС со шлаком; ПАВ — ДС-РАС; 3 — ЖСС без отвердителя; ПАВ — контакт Петрова с мылонафтом; 4 — ЖСС без отвердителя; ПАВ — ДС-РАС

шению в системе количества жидкой фазы. Постепенное ухудшение текучести смеси с момента ее приготовления объясняется непрерывным разрушением пены. В присутствии отвердителя разрушение пены ускоряется вследствие начинающегося процесса структурообразования, приводящего к частичному связыванию воды и обезвоживанию пленок пены.

Приведенные данные имеют важное значение для практики применения жидких смесей. В частности, они указывают на то, что часто применяющиеся в производственной практике переливы приготовленной смеси в промежуточные емкости приводят к сни-

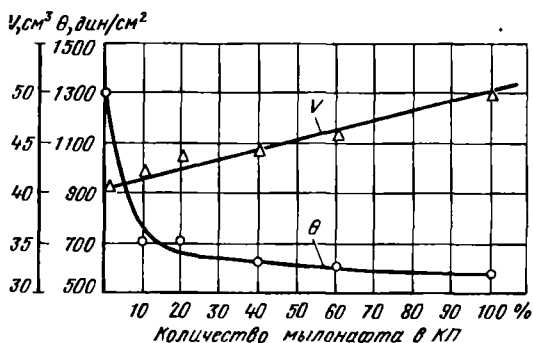
жению текучести смесей и ухудшению качества готовых стержней и форм.

Влияние состава и количества пенообразователя. Влияние содержания мылонафта в жидкой смеси с 0,5 мас. ч. контакта Петрова (без отвердителя) на ее текучесть, оцениваемой предельным напряжением сдвига, и объем воздухововлечения показано на рис. 86. С увеличением количества мылонафта до 20% от массы контакта Петрова наблюдается интенсивное повышение текучести; при дальнейшем увеличении мылонафта текучесть изменяется мало. Объем воздухововлечения монотонно возрастает. Мылонафт снижает прочность и газопроницаемость ЖСС. Так, при содержании в смеси 0,2% мылонафта прочность ее примерно в 2 раза ниже, чем при содержании одного контакта Петрова. Снижение газопроницаемости с увеличением в смеси мылонафта связано с повышением устойчивости пены.

ДС-РАС является сильным пенообразователем и придает смесям высокую текучесть. С повышением в ЖСС содержания ДС-РАС текучесть ее возрастает, а прочность снижается. Содержание ДС-РАС в составах ЖСС на жидком стекле следует ограничить минимально необходимым количеством (0,10—0,15%).

Приведенные данные показывают, с помощью каких факторов и в какой мере можно управлять текучестью ЖСС. Для ее регулирования могут быть использованы все рассмотренные факторы,

Рис. 86. Влияние добавки мылонафта к контакту Петрова на предельное напряжение сдвига и объем воздухововлечения ЖСС



однако наиболее эффективными из них являются интенсивность и продолжительность перемешивания (при оптимальной рецептуре смеси).

Следует обратить внимание также на прямую связь между текучестью и пенообразованием. Во всех случаях повышение объема воздухововлечения сопровождалось возрастанием текучести смеси. Это является дополнительным подтверждением справедливости наших теоретических представлений о механизме перехода смесей в жидкое состояние.

Описанный выше характер зависимости текучести от различных факторов проиллюстрирован нами на примере ЖСС с жидким

стеклом. Эти зависимости, так же как и методы регулирования текучести, в равной мере справедливы и для всех других составов ЖСС.

Живучесть

Под живучестью формовочной смеси подразумевают время сохранения смесью свойств формовкости. До сих пор нет единого метода определения живучести обычных самотвердеющих смесей. Для ЖСС живучесть характеризуется временем, в течение которого смесь сохраняет свойство подвижности или текучести и с ней можно осуществлять различные технологические операции — транспортировку, разлив, простановку каркасов и др.

Живучесть ЖСС определяется двумя важными характеристиками смесей — устойчивостью пены и индукционным периодом твердения. Если индукционный период больше устойчивости пены, живучесть будет определяться вторым параметром и регулировать живучесть можно, изменяя устойчивость пены. Если же индукционный период меньше устойчивости пены, живучесть будет зависеть от первого параметра. В этом случае живучесть может быть увеличена за счет замедления твердения смеси.

В предыдущих главах были подробно рассмотрены различные методы регулирования устойчивости пены и индукционного периода твердения и даны соответствующие рекомендации. Однако оба эти параметра смеси не могут меняться произвольно и независимо друг от друга, поскольку они между собой взаимосвязаны. Связь между устойчивостью пены и индукционным периодом твердения и ее влияние на формирование других свойств ЖСС будут подробно рассмотрены ниже.

Газопроницаемость

Характерной особенностью ЖСС, отличающей их от известных формовочных смесей, является то, что их газопроницаемость изменяется во времени и даже для одной и той же смеси может колебаться в широких пределах.

Она зависит от следующих факторов: режима перемешивания и соответственно от объема воздухововлечения; вида и состава пенообразователя; устойчивости пены и скорости твердения; структуры наполнителя; температуры воздуха.

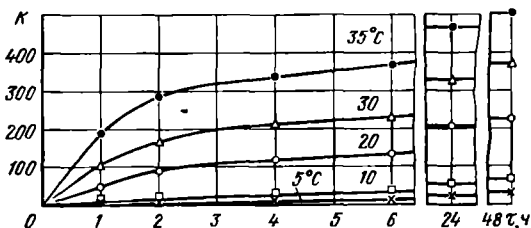
Несмотря на сравнительно большое количество работ, посвященных изучению газопроницаемости жидких смесей, до настоящего времени нет достаточно надежных методов ее регулирования. В известных работах газопроницаемость рассматривается в отрыве от других технологических факторов, а имеющиеся рекомендации по ее повышению сводятся в основном к снижению устойчивости пены в смеси. Такой односторонний подход к рассмотрению и регулированию газопроницаемости, как будет показано ниже, может привести к ухудшению остальных свойств. В то же время жидкие

смеси, благодаря своей структуре, могут иметь очень высокую, недостижимую для других смесей газопроницаемость.

Из перечисленных факторов наиболее сильное влияние на газопроницаемость оказывают вид и состав пенообразователя, а также температура окружающей среды. Ниже приводятся экспериментальные данные о влиянии этих факторов на газопроницаемость по результатам работы, выполненной А. С. Варшавским совместно с П. А. Борсуком.

В качестве пенообразователей применяли контакт Петрова с мылонафтом и ДС-РАС с пеногасителем НЧК.

Рис. 87. Кинетика восстановления газопроницаемости ЖСС, содержащей 0,1% ДС-РАС, при различных температурах



Влияние температуры воздуха. Кинетика изменения газопроницаемости K типового состава ЖСС с 0,1% ДС-РАС при различных температурах представлена на рис. 87.

Из приведенных кривых видно, насколько сильно влияет температура воздуха на газопроницаемость смесей. При температурах 5—10°С она близка к нулю, и лишь при 30—35°С достаточно высока.

Влияние нагрева смеси. Учитывая большое влияние температуры воздуха на газопроницаемость, можно было ожидать, что нагрев смеси приведет к быстрому восстановлению газопроницаемости.

Результаты опытов, проведенных нами совместно с А. Г. Оводовым [44], представлены на рис. 88. Нагревали смеси с различной исходной газопроницаемостью. Быстрое восстановление газопроницаемости начинается при температуре 60—80°С. Для смесей с исходной газопроницаемостью 100 ед. и более полное восстановление газопроницаемости наступает при нагреве до 100°С. Для смесей с низкой начальной газопроницаемостью — при нагреве до 140—150°С.

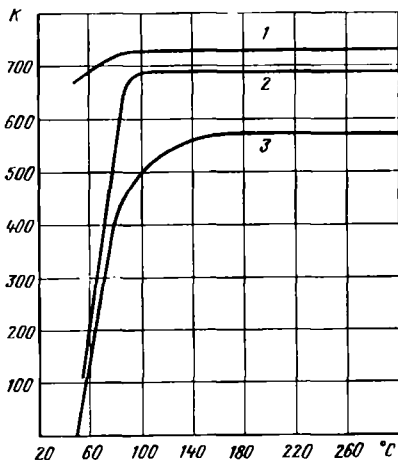


Рис. 88. Влияние температуры нагрева на газопроницаемость ЖСС после охлаждения образцов.

Исходная газопроницаемость:
1 — 650, 2 — 102, 3 — 0

Приведенные данные имеют важное значение для выбора режима подсушки стержней или красок при низкой исходной газопроницаемости смеси. Для восстановления газопроницаемости центральная зона стержня должна прогреться до 80—100° С.

Влияние состава пенообразователя. Газопроницаемость ЖСС при пониженных и средних температурах можно значительно повысить при дополнительном введении в смесь с ДС-РАС пеногасителя НЧК. Добавка 0,04% НЧК (от массы смеси) приводит к быстрому восстановлению газопроницаемости, величина которой при всех температурах достигает максимального значения (400—500 ед.) уже через 2 ч. В этом случае газопроницаемость смесей практически не зависит от температуры. Аналогичным образом изменяется газопроницаемость жидких смесей, содержащих 0,5% контакта Петрова и 0,05% мылонафта.

На рис. 89 показан характер изменения газопроницаемости для всех рассмотренных смесей при одинаковой температуре, равной 20° С. Так как изучавшиеся смеси различались между собой только составом пенообразователя, то индукционный период твердения у них оставался практически неизменным, в то время как устойчивость пены была различной. Поэтому газопроницаемость смесей в данном случае должна находиться в прямой зависимости от устойчивости пены. Этот вывод подтверждается данными рис. 90. При сопоставлении кривых рис. 89 и рис. 90 легко установить, что смеси по величине газопроницаемости располагаются в том же порядке, в каком изменяется у них устойчивость пены.

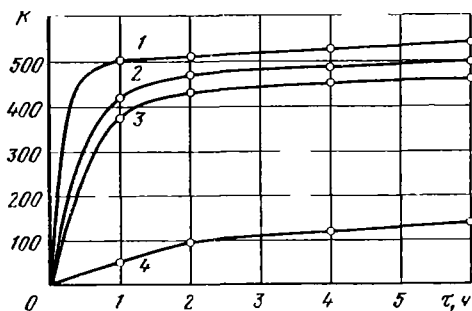


Рис. 89. Зависимость газопроницаемости ЖСС от типа применяемого пенообразователя (температура 20° С):
 1 — 0,5% КП; 2 — 0,1% ДС-РАС + 0,04% НЧК; 3 — 0,5% КП + 0,05% мылонафта; 4 — 0,1% ДС-РАС

Метод повышения газопроницаемости ЖСС с помощью НЧК применим не только для смесей на жидком стекле; он пригоден и для других составов смесей, только содержание пенообразователя и соотношение между ДС-РАС и НЧК может быть иным. Некоторым исключением являются лишь смеси с СДБ и алюминатным отвердителем. Их газопроницаемость ниже, чем остальных смесей, и с трудом поддается регулированию. Это, по-видимому, объясняется высокой вязкостью СДБ и большой эластичностью затвердевших пленок связующего, затрудняющих разрушение пены и восстановление газопроницаемости.

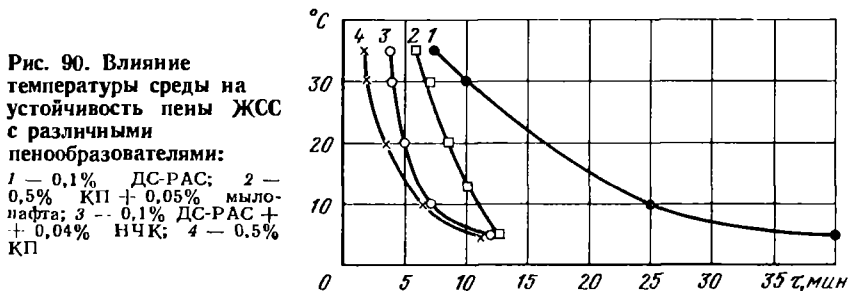
Влияние содержания минеральных масел в пенообразователях. Нефтяные сульфокислоты (контакт Петрова) и сульфосоли (ДС-РАС) содержат значительное количество несulfурированных соединений в виде минеральных масел, обладающих свойствами пеногасителей. По техническим условиям, содержание несulfурированных соединений в керосиновом контакте Петрова доходит до 3%, а в ДС-РАС — до 1%.

Исследования по влиянию минеральных масел в пенообразователе на газопроницаемость смесей проводил А. С. Варшавский совместно с авторами книги. Необходимое для исследований количество минеральных масел выделяли из контакта Петрова. С этой целью последний разводили водой в соотношении 1 : 3, выдерживали в течение двух суток и всплывшие на поверхность раствора масла собирали.

В изучавшихся контакте Петрова и ДС-РАС содержание минеральных масел снижали с 3,0—1,0 до 0,1% путем их выпаривания. Процесс получения выпаренных, очищенных от несulfурированных соединений контакта Петрова и ДС-РАС состоял в следующем. Контакт Петрова нейтрализовали едким натром, разводили водой до плотности 1,105 г/см³ и отстаивали. Отстоявшийся раствор фильтровали для удаления осадка и выпаривали при 60—70° С до плотности 1,16 г/см³.

Состав выпаренного контакта Петрова: 30—36% сульфосоли, 2% сульфата натрия, до 0,1% минерального масла.

ДС-РАС разводили водой в соотношении 3 : 1 и выпаривали при 60—70° С до плотности 1,20 г/см³.



Состав выпаренного ДС-РАС: 50—55% сульфосоли, 3% сульфата натрия, до 0,1% минеральных масел.

Содержание минеральных масел в выпаренных контакте Петрова и ДС-РАС изменяли в пределах 0,1—3,0%. Результаты опытов приведены в табл. 41.

Как видим, устойчивость пены и газопроницаемость ЖСС определяются главным образом содержанием минеральных масел (несulfурированных соединений) в составе пенообразователя.

В связи с этим представляется целесообразным регламентировать содержание минеральных масел в ДС-РАС и контакте Петрова, внося соответствующие изменения в технические условия на эти

Таблица 41. Влияние содержания минеральных масел в пенообразователе на свойства ЖСС

| Пенообразователь | Содержание минеральных масел, % | Предельное напряжение сдвига, дин/см ² | Устойчивость пены, мин | Предел прочности при сжатии, кгс/см ² , через | | | Газопроницаемость через | | |
|------------------------------|---------------------------------|---|------------------------|--|-----|------|-------------------------|-----|------|
| | | | | 1 ч | 3 ч | 24 ч | 1 ч | 3 ч | 24 ч |
| Контакт Петрова (выпаренный) | 0,1 | 1250 | 14 | 2,5 | 5,0 | 9,5 | 0 | 0 | 0 |
| | 1,0 | 1300 | 13 | 2,5 | 5,2 | 10,0 | 20 | 100 | 300 |
| | 2,0 | 1300 | 10 | 3,0 | 5,6 | 9,5 | 100 | 250 | 500 |
| | 3,0 | 1320 | 8 | 3,5 | 5,5 | 10,0 | 200 | 500 | 500 |
| ДС-РАС (выпаренный) | 0,1 | 1310 | 15 | 3,0 | 5,5 | 9,0 | 0 | 0 | 100 |
| | 1,0 | 1300 | 13 | 3,5 | 7,0 | 10,0 | 40 | 150 | 400 |
| | 2,0 | 1350 | 12 | 3,2 | 7,5 | 10,5 | 100 | 300 | 500 |
| | 3,0 | 1420 | 9 | 4,2 | 8,2 | 11,0 | 250 | 500 | 500 |

продукты. Так, судя по данным табл. 41, применительно к ЖСС с жидким стеклом, содержание минеральных масел в пенообразователе ДС-РАС следовало бы увеличить с 1,0 до 1,5—2,0%.

В настоящее время содержание масел и в ДС-РАС и в контакте Петрова колеблется в значительных пределах, из-за этого их пенообразующие свойства также изменяются, что в свою очередь затрудняет получение ЖСС со стабильными технологическими характеристиками.



Рис. 91. Макроструктура ЖСС на различной стадии разрушения пены:

a — смесь сразу после приготовления; *б* — затвердевшая смесь, пена частично разрушена; *в* — затвердевшая смесь, пена полностью разрушена

Механизм формирования газопроницаемости ЖСС. Некоторые специалисты полагают, что для получения смесей с высокой газопроницаемостью пена должна разрушаться до начала твердения смеси. Однако, как будет показано ниже, устойчивость пены должна быть больше индукционного периода и интенсивное восстановление газопроницаемости должно начинаться после его завершения. На такой характер формирования газопроницаемости указывает и ход кинетических кривых на рис. 87 и 89. Быстрый

рост газопроницаемости наблюдается в интервале от 30 мин до 2 ч, т. е. после начала твердения. Об этом свидетельствует и изменение макроструктуры ЖСС в процессе твердения, показанной на рис. 91, а, б и в. Разрушение пленок в процессе твердения смеси может быть следствием протекания двух процессов:

усадки жидкой композиции, приводящей к развитию в пленках напряжений и возникновению трещин; на влияние этого фактора указывается также и в работах Киевского политехнического института;

разрушения отдельных участков пленок пены, находящихся в жидком или полужидком состоянии после затвердевания смеси. О возможности существования пленок в подобном состоянии можно судить по механизму твердения смесей, рассматривавшемуся в главе 4. В процессе структурообразования смесей модуль жидкой фазы непрерывно снижается, из-за чего ее затвердевание может сильно запаздывать.

Взаимосвязь между различными свойствами ЖСС

Свойства ЖСС чаще всего рассматривают и изучают в отрыве друг от друга без достаточного учета того, как изменение одного свойства может повлиять на изменение остальных, зависящих от него свойств. Так, всякое повышение живучести смеси, к которому часто прибегают на практике, неизменно вызывает снижение газопроницаемости. Снижение устойчивости пены в смеси может вызвать такое малоизученное явление, как усадка смеси до затвердевания, приводящая к браку стержней.

Усадка проявляется в виде проседания смеси на участках стержней, находящихся в поднутрениях стреловидных ящиков или в отслоении толстой корки смеси на стержнях в тех же местах.

Нами было показано, что образование этих дефектов вызвано преждевременным разрушением пены, в основном или полностью заканчивающимся до начала твердения смеси, т. е. до окончания индукционного периода.

Условия образования усадки рассмотрим на примере ЖСС с жидким стеклом и феррохромовым шлаком. Для определения усадки применяли прибор, представляющий собой гильзу диаметром 50 мм и высотой 100 мм, над которой располагался шток, создававший давление на смесь, равное 15 г/см^2 . Верхний конец штока соединялся с индикатором. Гильзу заполняли контролируемой жидкой смесью, сверху на смесь опускали шток и через определенные интервалы времени фиксировали величину усадки. Последняя на стержнях появлялась тогда, когда величина усадки, измеряемой прибором, превышала 0,5—0,6%.

В выбранных нами для изучения смесях (табл. 42) устойчивость пены, величину индукционного периода и соотношение между ними регулировали изменением вида и состава пенообразователя, а также применением шлака различной активности. Во всех смесях

Т а б л и ц а 42. Технологические свойства ЖСС с различными пенообразователями

| № смеси | Состав пенообразователя, мас. ч. | | | Свойства смесей | | | |
|---------|----------------------------------|------------------------------------|----------|--------------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|
| | ДС-РАС | Контакт Петрова (нейтрализованный) | Мылонафт | Текучесть, дин/см ² | Устойчивость пены, мин | Индукционный период, мин | Максимальная усадка, % |
| 1 | 0,15 | — | — | 1250 | >25 | 25 | 0,3 |
| 2 | — | 0,5 | — | 1450 | 4 | 17 | 4,0 |
| 3 | — | 0,5 | 0,03 | 1100 | 15 | 28 | 2,5 |
| 4 | — | 0,5 | 0,06 | 1000 | 30 | 40 | 3,0 |
| 5 | — | 0,5 | 0,1 | 800 | >45 | 40 | 0,1 |

содержание связующего, отвердителя и дополнительно вводимой воды оставалось неизменным.

При проведении опытов одновременно определяли текучесть смеси, устойчивость пены, кинетику изменения пластической прочности, газопроницаемости и величину усадки смеси до затвердевания. Тем самым представлялось возможным рассмотреть характер формирования таких свойств ЖСС, как живучесть, индукционный период твердения и газопроницаемость в их взаимосвязи, а также условия образования усадки смеси до затвердевания.

Как уже отмечалось, усадка смеси до затвердевания непосредственно связана с двумя технологическими параметрами — устойчивостью пены и индукционным периодом твердения. Из рис. 92 и табл. 42 видно, что усадка возникает во всех случаях, когда устойчивость пены меньше индукционного периода твердения.

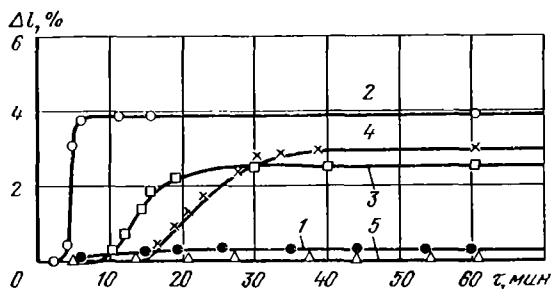


Рис. 92. Усадка смесей до затвердевания при различной устойчивости пены:

1—5 — номера смесей (см. табл. 42)

На рис. 93 и 94, а, б, в, г показан характер формирования пластической прочности P_m , усадки Δl и газопроницаемости K в течение первого часа твердения для смесей с различным составом пенообразователей.

Рассмотрим первый случай (рис. 93, а) — смесь с одним контактом Петрова. Устойчивость пены, равная 2 мин, значительно меньше индукционного периода твердения. Вследствие быстрого

разрушения пены в короткое время формируется газопроницаемость, однако при этом наблюдается большая усадка смеси до затвердевания (~4,5%). При введении в смесь, наряду с контактом Петрова, 0,05% мылонафта (рис. 93, б) устойчивость пены увеличивается до 6 мин и продолжает оставаться меньше индукционного периода. В этом случае усадка уменьшается, а формирование газопроницаемости несколько задерживается. При содержании в смеси 0,1% мылонафта (рис. 93, в) устойчивость пены больше индукционного периода, усадка отсутствует, а скорость восстановления газопроницаемости остается достаточно высокой. Повышение содержания мылонафта до 0,2% (рис. 93, г) приводит к снижению темпа восстановления газопроницаемости.

Таким образом, усадка смеси исчезает при добавке 20% мылонафта и более по отношению к контакту Петрова, т. е. при отношении

$$\frac{КП}{\text{мылонафт}} \leq 5.$$

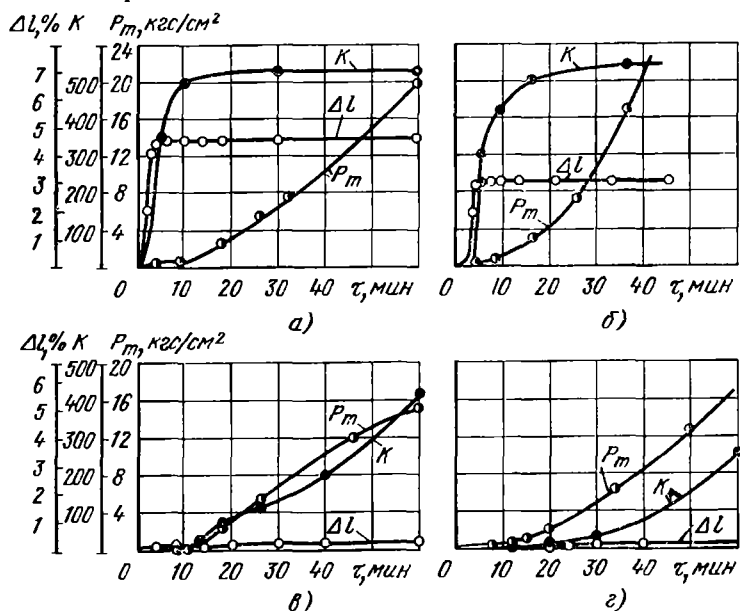


Рис. 93. Кинетика изменения P_m , ΔL и K для смесей с контактом Петрова: а — без мылонафта; устойчивость пены $\tau_{уст}$ 2 мин; б — 0,05% мылонафта; $\tau_{уст}$ 6 мин; в — 0,1% мылонафта; $\tau_{уст}$ 15 мин; г — 0,2% мылонафта; $\tau_{уст}$ > 15 мин

На рис. 94, а, б, в, г приведены такие же данные для смесей с ДС-РАС. Смесь с 0,15% ДС-РАС (рис. 94, а) имеет устойчивость пены значительно больше индукционного периода, усадка при этом отсутствует, однако восстановление газопроницаемости протекает крайне медленно и начинается через 1,5—2 ч после приготовления смеси. Как известно, для восстановления газопроницаемости в смесь с ДС-РАС вводят пеногаситель НЧК. При добавке

0,03% НЧК (рис. 94, б) смесь начинает твердеть вместе с пеной, усадки нет, а газопроницаемость смеси быстро восстанавливается. При повышенном содержании НЧК до 0,05% (рис. 94, в) устойчивость пены в смеси приближается к величине индукционного периода твердения. Максимальная усадка смеси, измеренная на приборе, составляет $\sim 0,42\%$ и близка к предельно допустимой ($>0,5-0,6\%$), при которой на стержнях появляются усадочные дефекты. Газопроницаемость смеси достигает максимальных значений в течение первых 60 мин. Дальнейшее увеличение количества НЧК в смеси до 0,07% (94 г) сильно снижает устойчивость пены и приводит к образованию усадки.

Из приведенных примеров можно сделать вывод о том, что для получения жидких смесей с хорошим сочетанием технологических показателей, не склонных к образованию усадки, необходимо

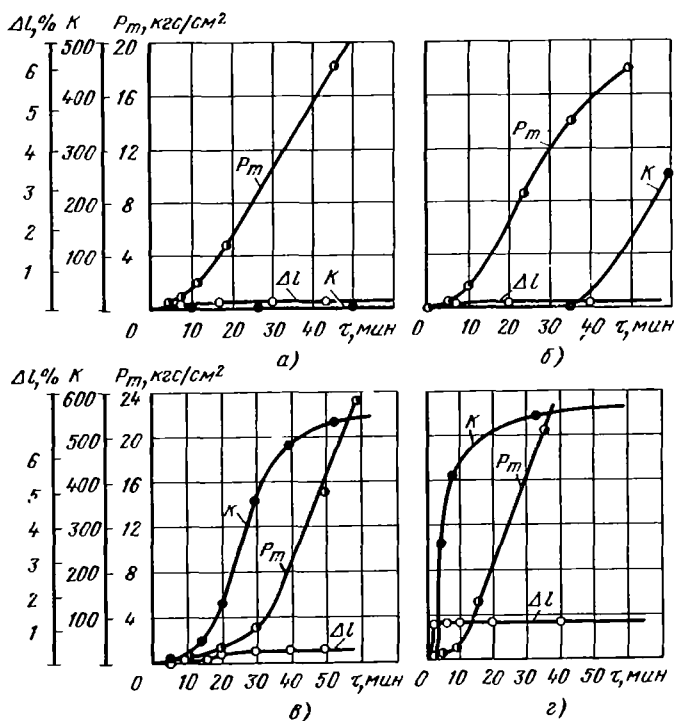


Рис. 94. Кинетика изменения P_m , Δl и K для смесей с ДС-РАС:

а — без НЧК; устойчивость пены $\tau_{уст} \gg 7$ мин; б — 0,03% НЧК; $\tau_{уст} > 7$ мин; в — 0,05 % НЧК; $\tau_{уст} \sim 7$ мин; г — 0,07% НЧК; $\tau_{уст} 2$ мин

регулировать устойчивость пены таким образом, чтобы она несколько превышала индукционный период твердения.

На усадку смеси оказывают влияние активность отвердителя, температура окружающего воздуха, модуль жидкого стекла. Чем

выше активность отвердителя, тем меньше вероятность появления усадки. Так, замена малоактивного шлака (время затвердевания технологической пробы 70—80 мин) в смеси № 4 (см. табл. 42) шлаком повышенной активности (продолжительность затвердевания пробы 30—35 мин) устраняет усадку смеси. Особенно большое влияние на усадку смеси до затвердевания оказывает температура окружающего воздуха. С повышением температуры снижается устойчивость пены и повышается скорость твердения смеси, однако индукционный период сокращается обычно в меньшей степени, чем падает устойчивость пены. Поэтому с повышением температуры склонность смесей к образованию усадки возрастает.

Мы рассмотрели причины и условия образования усадки на ЖСС с жидким стеклом. Она может возникать и на жидких смесях с другими связующими материалами, но механизм ее формирования один и тот же.

Следует отметить, что опасность образования дефектов стержней и форм из-за усадки смеси возникает лишь при изготовлении сложных изделий, имеющих поднутрения или закрытые сверху участки стержней и форм, когда понижение уровня смеси не может быть компенсировано вышележащими слоями.

При изготовлении относительно простых стержней и форм, сечение которых по высоте увеличивается или изменяется мало, усадка приводит к самоуплотнению смеси и оказывается весьма полезной, так как она приводит не только к повышению плотности и прочности смеси, но и к быстрому восстановлению газопроницаемости. В таких случаях целесообразно применять жидкие смеси с малоустойчивой пеной.

Известный по ряду зарубежных публикаций и патентов [91], так называемый «Lisa-процесс», основан именно на этой особенности жидких смесей. В этих публикациях описывается способ изготовления стержней и форм из самоуплотняющихся жидких смесей. Отмечается, что принцип самоуплотнения основан на разрушении пузырьков пены до начала процесса твердения, в результате чего обеспечивается получение высоких значений плотности и газопроницаемости смеси.

Из изложенного должно быть ясно, что «Lisa-процесс» должен иметь ограниченную область применения. Подтверждением сказанного может служить то обстоятельство, что в публикациях освещается опыт производства с помощью этого метода отливок типа изложниц.

Газовый режим в стержнях и формах из ЖСС

Исследованию процессов газообразования в литейных формах из обычных уплотняемых смесей уделяется в последнее время большое внимание [34, 40, 62], в то время как применительно к жидким смесям эти вопросы изучены крайне мало.

Газопроницаемость жидких смесей, как было показано, изменяется во времени, и ее можно регулировать в широких пределах.

В этом отношении гидравлические свойства ЖСС заметно отличаются от свойств обычных пластических смесей. Отмеченные особенности жидких смесей оказывают существенное влияние и на газовый режим стержней и форм, изготовленных из ЖСС, при заливке их металлом. Рассмотрим вкратце особенности формирования газового давления в ЖСС на жидком стекле, возможности его расчета и регулирования.

Измерение газового давления проводили по методике, описанной в работе [40]. Схема установки несколько изменена применительно к особенностям ЖСС (рис. 95). В металлический кокиль 1 заливали жидкую смесь, в которую заформовывали латунную трубку 4, соединяющуюся резиновым шлангом 5 с водным манометром 6. Нижнюю часть кокиля закрывали поддоном 2 с металлической сеткой 3. Отсчет газового давления начинался сразу после покрытия поверхности смеси жидким металлом.

Для определения величины газового давления, возникающего в форме при заливке ее металлом, П. П. Берг и Я. И. Медведев предлагают следующую приближенную формулу для случая параллельной фильтрации газов:

$$p_{\phi} = \frac{AV\sqrt{\tau}}{\frac{V}{2\rho_0} + K \frac{\Delta F}{l} \tau} \quad (21)$$

Числитель формулы представляет собой объем газов, выделившихся из формы за время τ . Первый член знаменателя $\frac{V}{2\rho_0}$ учитывает объем пор и начальное давление газа, которое чаще всего равно атмосферному. Его влияние проявляется только в начале процесса при $\tau \rightarrow 0$, когда значение второго члена знаменателя очень

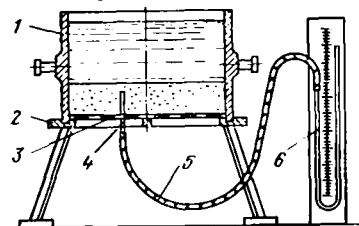


Рис. 95. Схема установки для измерения газового давления в ЖСС при заливке металла

мало. Второй член знаменателя $K \frac{\Delta F}{l} \tau$ характеризует пропускную способность формы. В этом выражении K — газопроницаемость; $\frac{\Delta F}{l}$ определяет геометрические свойства форм и стержней (ΔF — сечение газового потока; l — длина пути фильтрации газов).

Величина газового давления, возникшего в форме, зависит от соотношения скоростей двух одновременно протекающих процессов: газы выделения и скорости отвода газов через смесь.

Можно считать, что в смесях с жидким стеклом количество образующихся газов определяется в основном влажностью смеси и температурой заливаемого металла, а при постоянной температуре заливки — только влажностью. Пропускная способность смеси

при равных геометрических свойствах стержня или формы находится в прямой зависимости от газопроницаемости.

Формула (21) может быть положена в основу для расчета величины газового давления и построения номограммы с целью определения характеристик ЖСС с жидким стеклом и параметров форм и стержней, исключающих образование в отливках газовых раковин¹.

Для удобства пользования формулой проведены следующие преобразования:

$$A\sqrt{\tau} = qS_k H \rho_{см}; \quad V = \epsilon S_k H; \quad \Delta F = S_k,$$

где q — фактическая удельная газотворность смеси; S_k — поверхность контакта формы с металлом; H — глубина прогрева смеси до критической температуры.

За критическую температуру парообразования для ЖСС на жидком стекле принята температура 100°С; $\rho_{см}$ — объемная масса смеси.

Тогда

$$p_{\Phi} = \frac{qHS_k\rho_{см}}{\frac{\epsilon S_k H}{2\rho_0} + K \frac{S_k}{l} \tau} \quad (22)$$

При постоянстве режимов заливки металла формула (22) примет вид

$$p_{\Phi} = \frac{qH\rho_{см}}{\frac{\epsilon H}{2\rho_0} + \frac{K}{l} \tau} \quad (23)$$

Числитель формулы $qH\rho_{см}$ — удельный объем газов, выделившихся за время τ .

В формулу (23) необходимо ввести поправочный коэффициент z , зависящий от произведения $Mi\Gamma$, учитывающего конфигурацию форм и стержней:

$$p_{\Phi} = z \frac{qH\rho_{см}}{\frac{\epsilon H}{2\rho_0} + \frac{K}{l} \tau} \quad (24)$$

$Mi\Gamma$ представляет собой произведение критерия Михеева Mi и формы тела Γ . По нашим данным, $Mi\Gamma$ для формы $\leq 0,15$; для стержней простой конфигурации $\leq 0,5$; для стержней средней сложности $0,5 < Mi\Gamma \leq 1,5$, для стержней сложной конфигурации $Mi\Gamma > 1,5$.

Глубина H прогрева смеси до температуры парообразования зависит от сложности стержней, т. е. от произведения $Mi\Gamma$. Для стержней сложной конфигурации она не превышает 3,5—4,0 см.

Удельная газотворность смеси q определяется по диаграмме рис. 96 в зависимости от величины средней влажности и темпера-

¹ Работа выполнена А. С. Варшавским под руководством З. Г. Усубова и П. А. Борсука.

туры смеси в данной форме или стержне. Среднюю влажность смеси рассчитывают путем определения полей влажности в данной форме на расстоянии H по формуле А. В. Лыкова

$$W_{\text{ср}} = \frac{2}{3} (W_{\text{ц}} - W_{\text{п}}) + W_{\text{п}}, \quad (25)$$

где $W_{\text{ц}}$ — влажность на расстоянии H от поверхности; $W_{\text{п}}$ — влажность на поверхности.

В свою очередь средняя температура в форме определяется по формуле

$$t_{\text{ср}} = t_{\text{ц}} + N(t_{\text{п}} - t_{\text{ц}}),$$

где N — постоянный коэффициент; для пластины $N = 1/3$, для цилиндра $N = 1/2$, для шара $N = 3/5$; $t_{\text{ц}}$ — температура на расстоянии H от поверхности формы; $t_{\text{п}}$ — температура на поверхности.

Первый член знаменателя в формуле (24) $\frac{\varepsilon}{2\rho_0}$ не учитывался, так как влияние его в первые моменты времени очень мало.

$q, \text{см}^3/\text{г}$

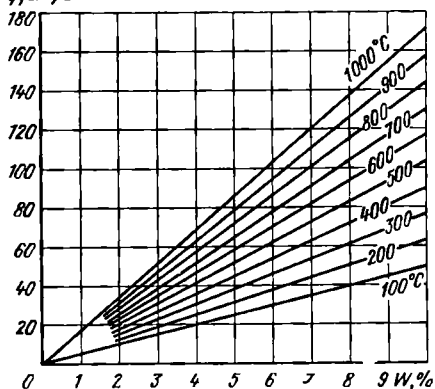


Рис. 96. Диаграмма для определения удельного объема газов в зависимости от влажности и температуры ЖСС

Длина пути фильтрации l для форм представляет собой кратчайшее расстояние от наиболее удаленной точки соприкосновения формы с металлом до поверхности контакта формы с атмосферой или вентиляционным каналом. Для стержней длиной пути фильтрации является кратчайшее расстояние от точки контакта стержня с металлом до поверхности знаковой части или накола.

Построенная по формуле (24) номограмма для определения условий, исключающих образование в отливках из чугуна газовых раковин, представлена на рис. 97.

Правило пользования номограммой следующее. По формуле (25) рассчитываем $W_{\text{ср}}$ путем определения влажности на поверхности стержня или формы и на глубине (ориентировочно, с запасом 50 мм) определяем длину пути фильтрации l , величину газопроницаемости смеси K к моменту заливки формы или стержня металлом. Для стержней ориентировочно определяем группу сложности или рассчитываем значение $MiГ$.

Из точки $W_{\text{ср}}$ восстанавливаем перпендикуляр до пересечения с прямой l для форм или до пересечения с прямыми 2, 3, 4 в зависимости от группы сложности стержня. Затем проводим горизонталь-

ную линию до пересечения со шкалой q ; точку на шкале q соединяем со значением l и в точке пересечения прямой со шкалой K получаем минимальную величину газопроницаемости, при которой заливка стержня или формы безопасна с точки зрения образования газовых раковин.

Если газопроницаемость смеси меньше полученного на номограмме значения, необходимо или уменьшить l , сделав наколы, или подсушить смесь до допустимой влажности. С помощью номограммы можно решать и обратные задачи, определяя, например, допустимую влажность смеси, при которой величина газового давления будет ниже критического значения.

Экспериментальные данные, полученные А. Г. Оводовым совместно с авторами работы [44], о характере изменения газового давления в стержнях из ЖСС с различной газопроницаемостью при заливке их металлом представлены на рис. 98. Общая влажность всех смесей составляла 5,6—5,8%. При анализе кривых можно обнаружить ряд важных особенностей. Так, в жидких смесях, в отличие от обычных пластичных, почти полностью отсутствует второй максимум давления, в то время как для уплот-

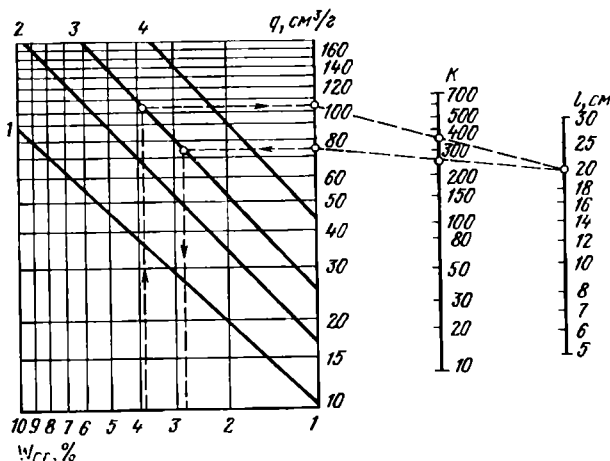


Рис. 97. Номограмма для определения параметров ЖСС форм и стержней, исключающих образование газовых раковин в отливках:

1 — для форм; 2 — для стержней простой конфигурации; 3 — для стержней средней сложности; 4 — для стержней сложной конфигурации

ненной пластичной смеси на жидком стекле (смесь 6) величина его достигает 530 мм вод. ст.

Как известно, второй максимум давления в обычных смесях возникает вследствие конденсации водяного пара в глубинных частях стержней или форм, вызывающей резкое падение газопроницаемости смеси. Отсутствие второго максимума давления для жидких смесей можно объяснить их высокой пористостью, которая обеспечивает смесям достаточно большую газопроницаемость даже

при конденсации паров. Не исключено, что на отсутствие второго максимума может оказывать влияние также высокая способность низкоосновных гидросиликатов к объемному поглощению паров, установленная работами В. Г. Красильникова [32]. Этот вопрос требует более глубокого изучения. Однако наибольшую опасность для образования газовых раковин в отливках представляет первый максимум давления, который возникает до начала или во время формирования твердой корочки металла на поверхности отливки.

Для жидких смесей с повышенной газопроницаемостью (смеси 1 и 2) величина газового давления очень мала. Смесь 4 с нулевой газопроницаемостью (с мылонафтом) в течение первой минуты после заливки металла дала большой скачок газового давления, значительно превысившего критическую величину и вызвавшего значительное «кипение» металла, что привело к образованию в отливке газовых раковин. Проникновение газа в металл проявляется на кривых в срывах давления.

Смесь 5 (с ДС-РАС), несмотря на нулевую исходную газопроницаемость и значительную величину газового давления, не приводила к «кипению» металла. В смесях с ДС-РАС образуется более крупноячеистая пена с меньшей толщиной пленок, чем в смесях с мылонафтом; такие пузырьки пены непрочны и должны сравнительно легко разрушаться возникающим в форме газовым давлением, восстанавливая газопроницаемость.

Это предположение было подтверждено результатами измерения газопроницаемости в стержне после заливки металлом на

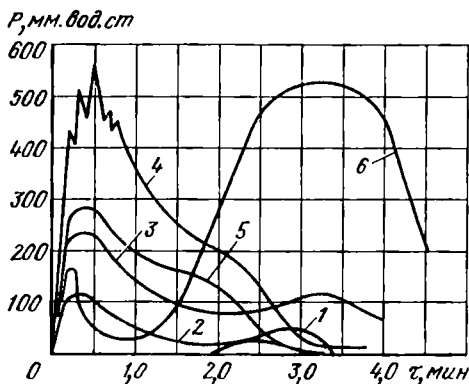


Рис. 98. Изменение газового давления в ЖСС после заливки металлом при различной газопроницаемости:

1 — $K = 600$ (КП); 2 — $K = 220$ (КП/мылонафт равно 2,8) 3 — $K = 65$ (КП/мылонафт равно 2,3); 4 — $K = 0$ (мылонафт); 5 — $K = 0$ (ДС-РАС); 6 — $K = 170$ (смесь для CO_2 -процесса)

глубине 50 мм от поверхности с помощью специального приспособления. Газопроницаемость смесей с ДС-РАС и на контакте Петрова с мылонафтом на глубине 50 мм уже через минуту после заливки металла начинает быстро восстанавливаться и в последующие две минуты поднимается от 0—80 ед. до максимальных значений, что свидетельствует о полном разрушении в смеси пены.

Фазовые превращения в ЖСС с жидким стеклом при высоких температурах и их связь с технологическими свойствами смесей

Поведение ЖСС с жидким стеклом и двухкальциевым силикатом при нагреве и охлаждении, протекание физико-химических процессов в высокотемпературной области в значительной мере определяют такие важные для практики применения жидких смесей свойства, как выбиваемость, податливость, деформация. Некоторые представления об этих процессах и особенностях формирования перечисленных выше свойств можно получить при изучении фазовых превращений в смеси при нагреве и охлаждении, а также при изучении прочности смесей при высоких температурах и после охлаждения.

Фазовые превращения в смесях в интервале температур от 20 до 1000° С исследовали с помощью рентгеноструктурного метода¹. Для этой цели применяли дифрактометр УРС-50И, снабженный нагревательной приставкой. Выдержка при температуре опыта составляла 30 мин. Для исследований готовили композиции, состоящие из жидкого стекла и отвердителя (без наполнителя), взятых в соотношении 1 : 1 (по массе). В качестве отвердителя применяли феррохромовый шлак и нефелиновый шлак, а также синтезированные γ - и β -двухкальциевый силикат. Продолжительность твердения композиций 2—3 дня. Изучаемые композиции в виде мелкого порошка набивали в платиновый держатель, который придавал образцам форму диска диаметром 11 мм и толщиной 1 мм. Изучали пять различных образцов: образец 1 — γ — $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (синтезированный); образец 2 — γ — $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ + жидкое стекло; образец 3 — β — $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ + жидкое стекло; образец 4 — феррохромовый шлак + жидкое стекло; образец 5 — нефелиновый шлак + жидкое стекло.

Полученные рентгенограммы представлены на рис. 99—103. Рентгенограммы чистого γ — $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (образец 1, рис. 99) свидетельствуют о том, что γ — C_2S устойчив до температуры $\approx 900^\circ \text{C}$. При этой температуре наряду с линией γ — C_2S появляется линия α — C_2S , которая сохраняется до температуры 1000° С. После охлаждения образец состоит из β — C_2S .

В образце 2 (рис. 100) при 700° С и выше происходят постепенное уменьшение γ — $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и образование нового соединения, вероятно, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)_3$, которое устойчиво при нагреве до 1000° С и последующем охлаждении.

В образце 3 (рис. 101) при нагреве количество β — C_2S (дифракционные максимумы: $d/n = 2,69 \text{ \AA}$; $2,76 \text{ \AA}$) уменьшается и начинается образование двойного силиката такого же состава, как и в образце 2.

¹ Анализы выполнены в НИИСтройкерамике под руководством А. С. Быстрикова по техническому заданию ЦНИИТмаш.

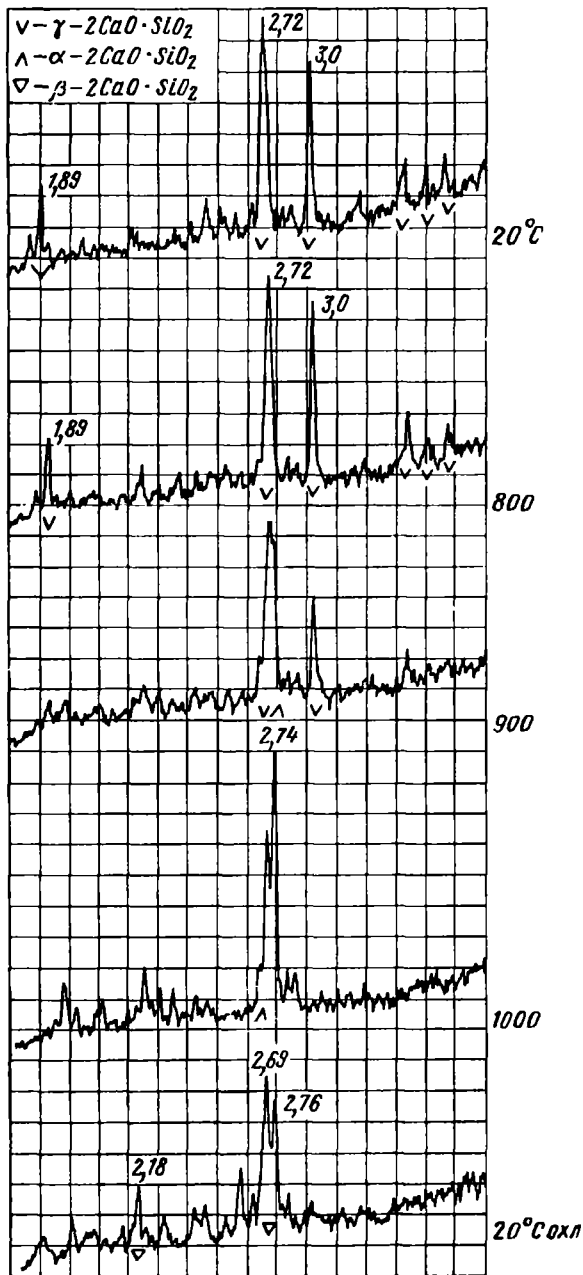


Рис. 99. Рентгенограмма образца 1 (чистого γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)

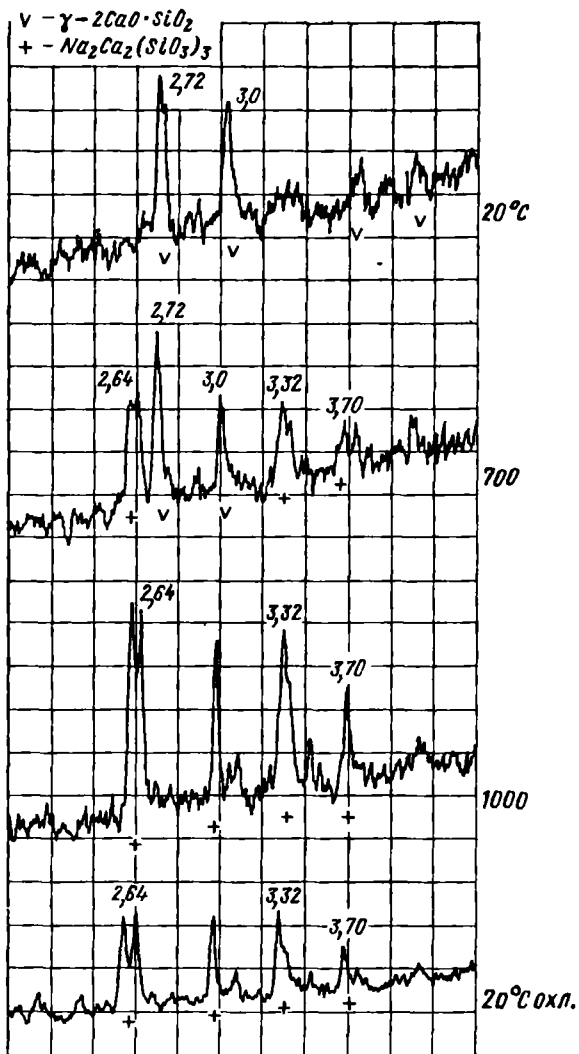


Рис. 100. Рентгенограмма образца 2 ($\gamma - 2CaO \cdot SiO_2 +$ жидкое стекло)

На рентгенограммах образца 4 (рис. 102) при 20° С основными линиями являются линии $\gamma - \text{C}_2\text{S}$ ($d/n = 2,72 \text{ \AA}$, $3,0 \text{ \AA}$). При нагреве, начиная с 700° С, эта кристаллическая фаза постепенно убывает, одновременно происходит образование двойного сили-

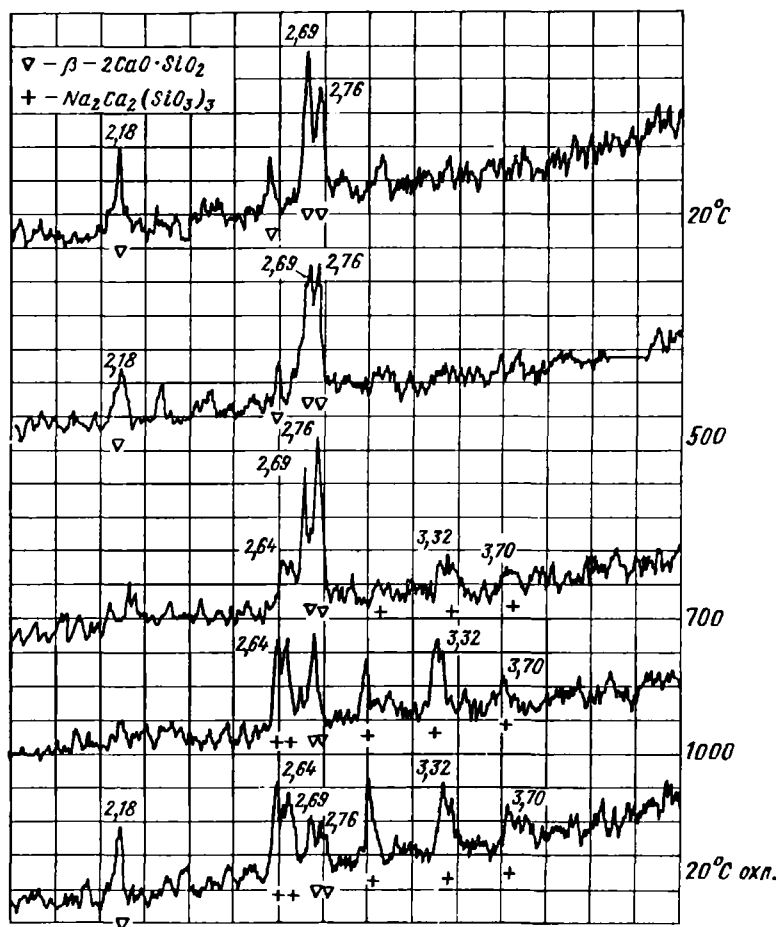


Рис. 101. Рентгенограмма образца 3 ($\beta - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 +$ жидкое стекло)

ката $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)_3$. При 1000° С возникает еще одна кристаллическая фаза, по-видимому, геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (линия $2,85 \text{ \AA}$), который сохраняется при охлаждении до комнатной температуры.

В образце 5 (рис. 103) так же, как и в образце 4, образуется двойной силикат и геленит.

Ознакомление с тройной диаграммой состояния системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ [77, 86] подтверждает возможность образования

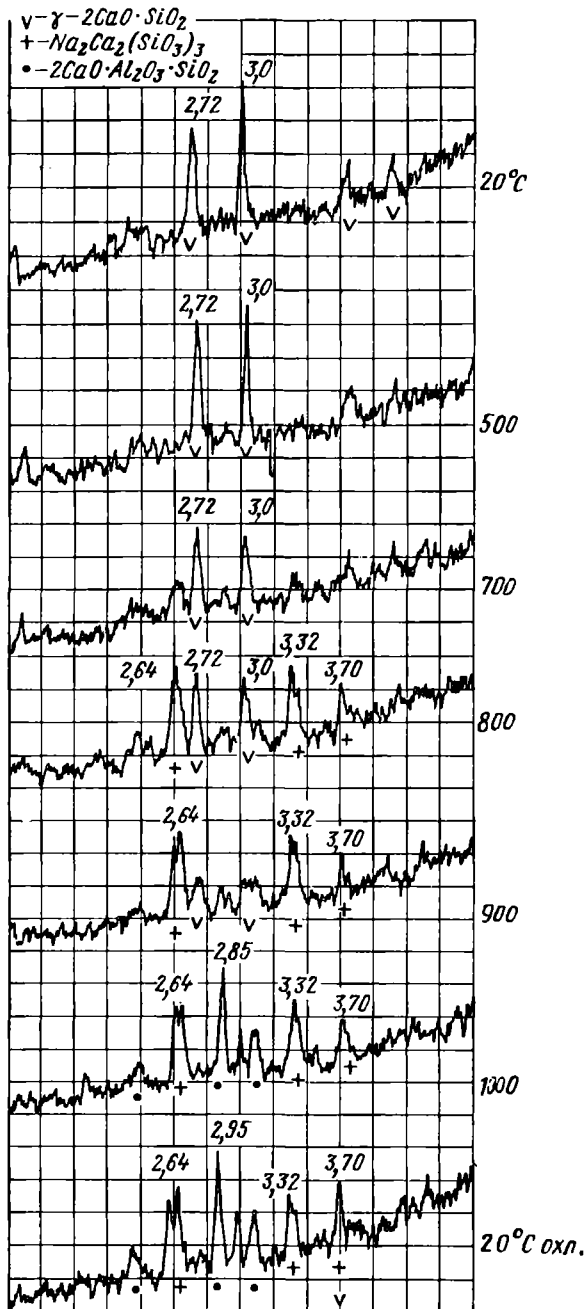


Рис. 102. Рентгенограмма образца 4 (феррохромовый шлак + жидкое стекло)

соединения $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 [\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{SiO}_3)_3]$; температура его плавления 1280°C . То же самое можно сказать и о гелените $2\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, который образуется в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [77, 86]. Температура плавления геленита 1550°C .

Образование в области высоких температур новых тугоплавких соединений должно оказать влияние на прочность смеси в высоко-температурной области и в охлажденном состоянии. Для проверки этого изучали прочностные свойства ЖСС при нагреве до высоких температур и после охлаждения (рис. 104 и 105).

Для сравнения параллельно изучали два других состава смеси — смесь 2 (без шлака с ДС-РАС) и смесь 3 (без шлака и без

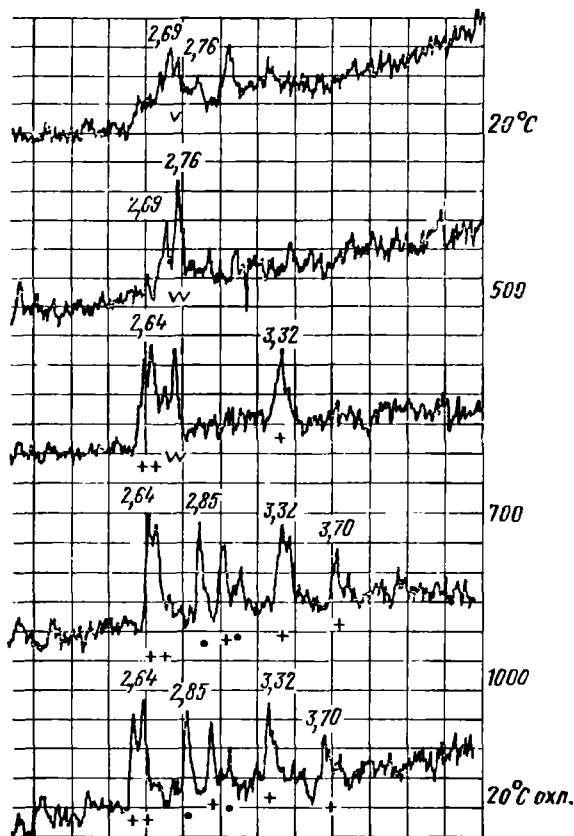


Рис. 103. Рентгенограмма образца 5 (нефелиновый шлак + жидкое стекло)

ДС-РАС), отверждавшиеся CO_2 ; образцы уплотняли на лабораторном копке (после опадания в смеси пены).

Прочность ЖСС при температурах до 700°C в несколько раз ниже прочности двух других смесей (рис. 104). При температурах

в диапазоне примерно 750—950° С для жидкой смеси появляется второй небольшой максимум прочности, в то время как прочность смесей, обработанных углекислым газом, при тех же температурах равна нулю.

Особенно большая разница наблюдается в прочности жидкой смеси 1 и смеси 2, продутой CO₂ после охлаждения (рис. 105). В отличие от смеси 2, имеющей два больших максимума прочности (при 200 и 800° С) в смеси 1 максимумы прочности выражены очень слабо; при этом второй максимум смещен в область более высоких температур.

Характер изменения прочности жидких смесей как в нагретом, так и в охлажденном состоянии можно объяснить, исходя из структуры смесей и из природы фазовых превращений. Более низкие прочности ЖСС как при нагреве, так и после охлаждения объясняются в первую очередь их повышенной пористостью. Образование при температурах выше 700° С новых, относительно тугоплавких соединений, в частности двойного силиката Na₂Ca₂(SiO₃)₃, по-видимому, сопровождается повышением вязкости жидкой фазы, появляющейся в результате расплавления

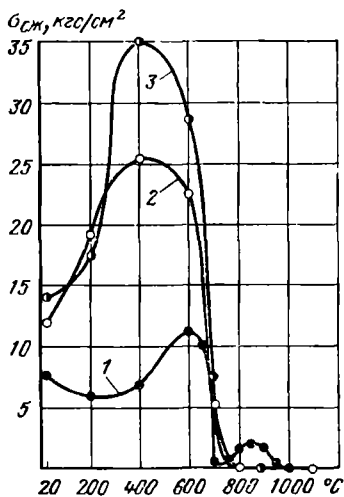


Рис. 104. Прочность смесей при высоких температурах:

1 — ЖСС с жидким стеклом и шлаком ($\rho = 1,37 \text{ г/см}^3$); 2 — набивная смесь без шлака с ДС-РАС + CO₂ ($\rho = 1,60 \text{ г/см}^3$); 3 — набивная смесь без шлака и без ДС-РАС + CO₂ ($\rho = 1,60 \text{ г/см}^3$);

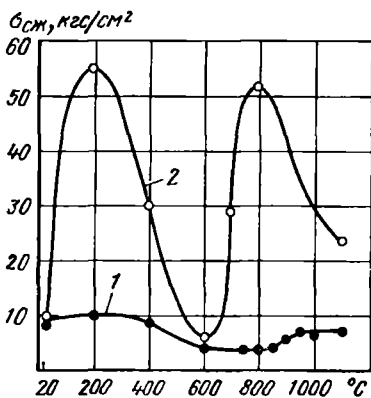


Рис. 105. Прочность смесей после нагрева и охлаждения:

1 — ЖСС; 2 — набивная с ДС-РАС + CO₂

непрореагировавшей части жидкого стекла. Это должно привести к возрастанию прочности смеси, которое и фиксируется на кривой 1 (см. рис. 104) при температуре 750—950° С.

Причиной возникновения второго максимума прочности в обычных жидкостекольных смесях (рис. 105) является образование

в системе при нагреве до температуры выше 600°C жидкого расплава, взаимодействующего с поверхностью кварцевых зерен и придающего смеси после охлаждения высокую прочность [38]. В ЖСС при высоких температурах должно быть меньше жидкой фазы, так как большая часть жидкого стекла расходуется на образование гидросиликатов. По мере возрастания в системе новых тугоплавких соединений — двойного силиката и геленита — будет происходить дальнейшее уменьшение количества жидкой фазы и повышение ее вязкости. Закономерным следствием протекания этих процессов должно быть снижение прочности жидких смесей после охлаждения и смещение второго максимума в область более высоких температур.

Из изложенного следует, что выбиваемость ЖСС на жидком стекле со шлаком и шламом должна быть значительно лучше, чем выбиваемость обычных жидкостекольных смесей. Это полностью подтверждается исследованиями и производственной практикой. Вполне вероятно, что на улучшение выбиваемости ЖСС оказывают влияние и полиморфные превращения двухкальциевого силиката, протекающие с изменением плотности, при которых в пленках связующего могут возникнуть напряжения, снижающие прочность смеси.

Образование новых фаз при высоких температурах, по-видимому, накладывает отпечаток и на процессы деформации жидкой самотвердеющей смеси. Исследование проводили в ЦНИИТмаш В. С. Андрианов и И. В. Валиковский. Кривая деформации ЖСС на жидком стекле с феррохромовым шлаком обычного состава приведена на рис. 106. Деформацию смесей определяли на стандартном образце диаметром 50 мм и высотой 50 мм под давлением $0,5 \text{ кгс/см}^2$. Образец нагревали в течение 15 мин при температуре опыта. Остановка на кривой деформации в интервале температур $700\text{--}950^{\circ}\text{C}$ свидетельствует о некотором упрочнении смеси в этой температурной области при образовании новых соединений.

Что касается податливости ЖСС при высоких температурах,

то, судя по кривым рис. 104 и 105, она должна быть значительно лучше, чем у пластичных жидкостекольных смесей. Это также подтверждается практикой применения жидких смесей. С помощью ЖСС удается полностью устранить горячие трещины на тонкостенных стальных отливках, образующиеся при применении смесей других составов.

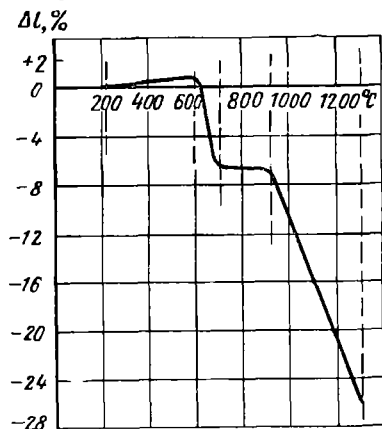


Рис. 106. Деформация ЖСС с жидким стеклом и феррохромовым шлаком при нагреве

Выбиваемость

ЖСС на жидком стекле выбиваются значительно легче жидкостекольных смесей, отверждаемых углекислым газом. Однако их выбиваемость следует признать затруднительной, особенно при изготовлении стальных отливок. Поэтому с появлением и быстрым распространением на заводах жидких смесей много внимания уделялось улучшению их выбивки.

Выбиваемость смесей принято оценивать работой разрушения образцов смеси диаметром 50 мм и высотой 30 мм, заключенных в гильзу, на лабораторном копре после их нагрева до температуры опыта, выдержки при данной температуре в течение 40 мин и последующего охлаждения [38]. В работе [18] о выбиваемости судили по числу ударов копра, необходимых для пробивки насквозь стандартного образца из жидкой смеси в технологической пробе, залитой чугуном.

Большое влияние на выбиваемость смесей оказывает содержание в ней жидкого стекла и величина его модуля. По данным работы [9], снижение количества жидкого стекла в смеси на 1% уменьшает работу выбивки в области температур 1000—1200°С почти в 2 раза. Поэтому содержание жидкого стекла в смеси необходимо снижать до минимально возможного уровня, исходя из требуемых прочностных и технологических характеристик смеси.

Повышение модуля стекла также заметно улучшает выбиваемость смесей. По тем же данным, увеличение модуля с 2,7 до 2,98 снижает работу выбивки при 1200°С более чем в 2 раза. Дальнейшее повышение модуля с 2,98 до 3,27 дополнительно уменьшает работу выбивки также почти в 2 раза. Кроме того, исходя из механизма твердения жидкого стекла с двухкальциевым силикатом, высокомодульное стекло, по сравнению со стеклом среднего модуля, содержит больше молекул SiO_2 , участвующих в формировании прочности, и позволяет получать более высокие прочностные характеристики при том же содержании связующего. Поэтому применяя высокомодульное стекло, можно дополнительно снизить его содержание в смеси и тем самым улучшить выбиваемость.

Тем не менее основные рекомендации по облегчению выбиваемости сводятся к введению в смесь самых разнообразных добавок органического и неорганического происхождения. Влияние органических добавок на разупрочнение смеси при высокой температуре объясняется их газотворным действием. Газы, образующиеся при сгорании или сухой перегонке добавок, частично разрушают затвердевшую или размягченную при нагреве пленку жидкого стекла, снижая прочность смеси после охлаждения. Так как органические вещества выгорают при температурах ниже 800°С, то и эффективное влияние на выбиваемость они могут оказывать при прогреве смеси до температур, не превышающих 800°С, т. е., главным образом, при изготовлении отливок из чугуна и цветных сплавов.

Из органических добавок для улучшения выбивки рекомендуются: черный и серебристый графит, кокс, древесный пек, каменный уголь, мазут, древесные опилки, гидрол, фенольные смолы (пудрерабакелит, смола № 180), инденкумароновая смола и др. Лучшими из перечисленных добавок следует признать черный графит (при добавке в смесь до 2,5% от массы смеси), мазут (0,5%), каменноугольную пыль (до 2,5%), древесный пек в том же количестве и гидрол (1,5—2,0%). Гидрол представляет собой побочный продукт крахмалопаточного производства и содержит до 45—48% редуцирующих веществ. Гидрол несколько повышает прочность ЖСС, вследствие чего можно примерно на 25% снизить в смеси содержание жидкого стекла и дополнительно облегчить выбиваемость смеси. Положительный опыт применения гидрола в составе ЖСС для улучшения выбиваемости имеется на ряде станкостроительных заводов.

Пудрерабакелит повышает прочность смеси, значительно улучшает выбиваемость, но заметно снижает ее текучесть и живучесть.

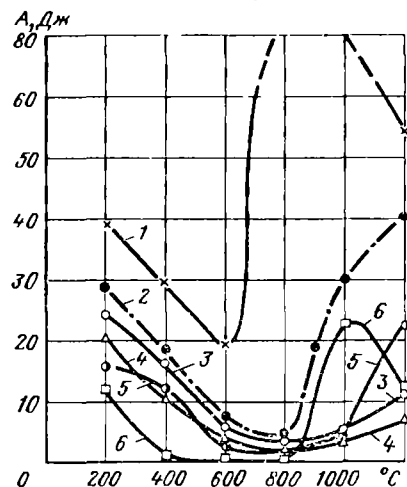


Рис. 107. Влияние различных добавок на выбиваемость жидкостекляных ЖСС:

1 — CO_2 -процесс; 2 — ЖСС без добавок; 3 — ЖСС с 2% гипса; 4 — ЖСС с 3% $\text{Al}(\text{OH})_3$; 5 — ЖСС с 2,5% графита (черного); 6 — ЖСС с 0,5% мазута

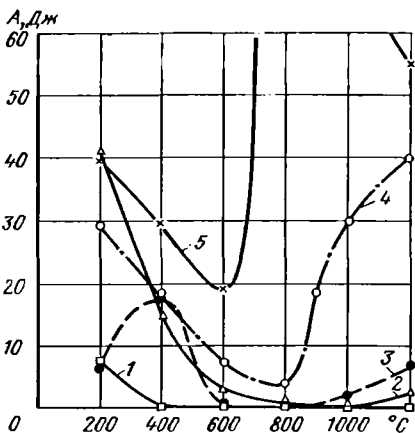


Рис. 108. Выбиваемость различных составов ЖСС:

1 — со смолы МФФ; 2 — с портландцементом; 3 — с СДБ и глинозёмным спеком; 4 — с жидким стеклом и шлаком; 5 — для CO_2 -процесса

По данным работы [18], эффективной добавкой является инденкумароновая смола, которая при введении в смесь в количестве 0,8—1,5% резко облегчает выбивку и при таком содержании не оказывает отрицательного влияния на другие технологические свойства. Влияние некоторых из перечисленных добавок на выбиваемость показано на рис. 107.

Из изложенного ясно, что органические добавки не могут оказать заметного влияния на выбиваемость смесей при изготов-

лении стального литья, т. е. при сильном прогреве смеси. Больше того, углеродсодержащие материалы, вводимые в смесь для улучшения выбивки, могут взаимодействовать с поверхностными слоями отливки при высокой температуре из-за большой растворимости углерода в стали, что приводит к ухудшению качества поверхности отливки. Поэтому при прогреве смесей до температур выше 800°C , и в частности при изготовлении стального литья, для улучшения выбивки рекомендуется применять неорганические вещества, содержащие окислы Al , Ca , Ba , Mg и др. [9]. Их действие основано на повышении температуры плавления вторичных силикатов, т. е. на сдвигании температуры образования второго максимума в область более высоких температур.

Из большого количества неорганических материалов, повышающих температуру плавления вторичных силикатов, в упомянутых работах более подробно изучены и рекомендованы для облегчения выбивки алюминийсодержащие материалы, такие, как Al_2O_3 и $\text{Al}(\text{OH})_3$, в количестве до 3%. Глиноземсодержащей добавкой может быть также огнеупорная глина. Сюда же относится и алюминиевая пудра, которую можно вводить в смесь до 0,3%. При добавке 3% глины абсолютная величина второго максимума выбивки снижается почти в 2 раза по сравнению со смесью без глины. Однако глина, даже при таком содержании, несколько снижает текучесть и прочность; для восстановления текучести необходимо увеличивать общую влажность смеси. Чистый Al_2O_3 требует еще большего дополнительного увлажнения смеси и заметно снижает прочность. Лучше других из этой группы добавок является $\text{Al}(\text{OH})_3$ (рис. 107, кривая 4), которая, не оказывая влияния на физико-механические свойства смеси, существенно улучшает выбиваемость — второй максимум выбивки значительно ниже (примерно в 2,5 раза), чем в смеси с глиной. Аналогичным образом влияют на выбиваемость также соединения, как CaO , CaCO_3 (мел).

К материалам, содержащим окислы кальция, относится также $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, входящий в состав феррохромового шлака и нефелинового шлака. О том, что двухкальциевый силикат повышает температуру плавления вторичных силикатов, свидетельствует смещение второго максимума от температуры 1000°C (смесь для CO_2 -процесса) до 1200°C (ЖСС), что видно из рис. 107. В этом проявляется еще одно положительное воздействие на выбиваемость отвердителей жидких смесей — феррохромового шлака и нефелинового шлама.

Из неорганических материалов особенно благоприятное влияние на выбиваемость оказывает 1—2% гипса (рис. 107, кривая 3), который дается в смесь взамен соответствующего количества шлака или шлама. Следует однако заметить, что гипс несколько снижает огнеупорность смесей, а это в ряде случаев может сказаться на чистоте поверхности отливок. Данные по выбиваемости жидких самотвердеющих смесей на различных связующих приведены на рис. 108.

1. УСТАНОВКИ ДЛЯ
ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЖСС

Подвижность ЖСС определяется процессами пенообразования при ее перемешивании. Поэтому конструктивные особенности агрегатов для приготовления смеси должны обеспечивать не только хорошее перемешивание, но и достаточно интенсивное вовлечение в смесь воздуха. Обычные смесеприготовительные бегуны практически не пригодны для получения жидких смесей. Их можно приспособить для этой цели, сняв катки, установив вместо них дополнительные плужки или лопасти, создающие хорошее перемешивание, при одновременном увеличении числа оборотов. Однако пользоваться такими модернизированными бегунами неудобно из-за трудности выгрузки жидкой смеси и подачи ее к рабочим местам.

Из всех известных в литейной и строительной практике агрегатов, предназначенных для приготовления смесей, строительных растворов и бетонов, условиям получения жидких смесей, по нашим данным, в наибольшей степени удовлетворяют лопастные смесители периодического действия (типа строительных растворомешалок) и установки непрерывного действия.

Установки периодического действия. В лопастных смесителях с горизонтальной осью вращения создаются благоприятные условия для вовлечения в смесь воздуха и перевода ее в подвижное состояние. Несмотря на это, обычные строительные растворомешалки сравнительно тихоходны, и поэтому сам процесс приготовления жидкой смеси занимает слишком много времени.

Экспериментально было установлено, что для получения жидкой смеси требуемого качества с коротким циклом перемешивания окружная скорость в смесителях периодического и непрерывного действия должна быть около 1,50—1,60 м/с. Поэтому при использовании для приготовления ЖСС известных строительных растворомешалок частоту вращения смесительного вала необходимо увеличить в соответствии с данными табл. 43.

В ЦНИИТмаше на базе строительных растворомешалок были спроектированы установки периодического действия различной производительности. В установках этого типа осуществлена высотная компоновка узлов, при которой все исходные компоненты

Т а б л и ц а 43. Характеристики некоторых типов строительных растворомешалок для приготовления ЖСС

| Характеристика | С-220А | С-289Б | С-209 | СМ-290 |
|---|--------|--------|-------|--------|
| Емкость смесительного барабана, л | 150 | 325 | 750 | 1500 |
| Частота вращения смесительного вала, об/мин | 30,2 | 31,2 | 21,6 | 20 |
| Необходимая частота вращения, об/мин | 55—60 | 50—55 | 35—40 | 30—32 |
| Производительность, т/ч | 1,5 | 3,0 | 6,0 | 10—12 |

смеси транспортируются сверху вниз, последовательно проходя операции дозирования, приготовления жидкой смеси и выгрузки ее в стержневые ящики или формы.

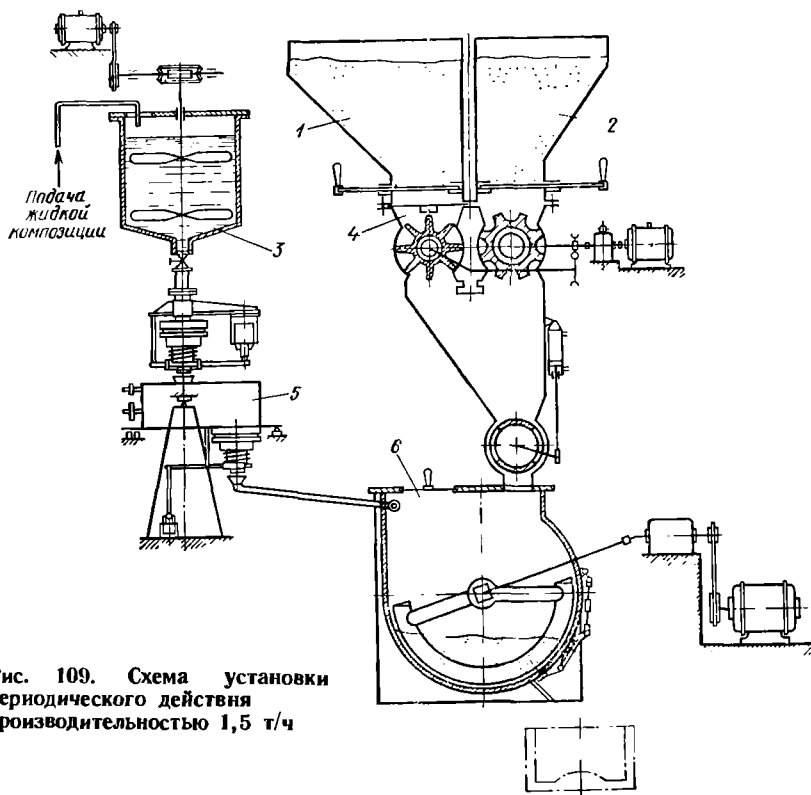


Рис. 109. Схема установки периодического действия производительностью 1,5 т/ч

Принципиальная схема установки периодического действия производительностью 1,5 т/ч представлена на рис. 109. Сухие компоненты (песок и шлак) содержатся в смежных бункерах 1 и 2. Составляющие жидкой композиции (жидкое стекло, пенообразо-

ватель и вода) в определенных соотношениях загружаются в мешалку 3 и при работающей установке непрерывно перемешиваются во избежание возможного расслоения жидких компонентов. Из бункеров песок и шлак поступают в приемный бункер автоматического весового дозатора 4. Заданные дозы песка и шлака выгружаются в смеситель 6, где затем перемешиваются в течение 1—1,5 мин. Из мешалки 3 жидкая композиция поступает в бак дозатора жидкой композиции 5. По достижении заданного количества жидкости бак выходит из равновесия и наклоняется, содержимое бака сливается в смеситель 6, где происходит окончательное перемешивание всех составляющих до готовности смеси. Общая продолжительность приготовления одного замеса с разливкой смеси составляет 4—6 мин. Масса смеси в одном замесе 150 кг.

В последних моделях установок периодического действия производительностью 3, 6 и 12 т/ч изменена конструкция дозирующих устройств. Дозатор песка выполнен в виде ленточного питателя. Доза регулируется временем работы ленточного транспортера. На ведомом барабане установлен счетчик оборотов. Шлак дозируется по времени барабанным питателем, который приводится во вращение зубчатой парой от привода дозатора. На валу барабана установлен диск с лепестками, а на корпусе — конечный выключатель, который с помощью лепестков фиксирует каждый оборот барабана. Импульсы от конечного выключателя передаются на реле счетчика оборотов.

В конструкции установок предусмотрен узел подачи добавок в смесь для улучшения свойств смеси, например выбиваемости. Он состоит из шнека с приводом. Доза регулируется временем работы шнека, на валу которого установлен счетчик оборотов.

Жидкая композиция дозируется по объему. Дозатор представляет собой сварной бак. О степени его заполнения судят по уровню жидкости в водомерной трубке. Подвижный патрубок позволяет регулировать количество жидкой композиции от 10 до 50 л.

Бункер для песка разделен пополам перегородкой для загрузки песка и регенерата. Перемещением шибера, находящегося в нижней части бункера, регулируется слой песка и регенератора, поступающих на ленточный питатель. В бункерах установлены уровнемеры для контроля верхнего и нижнего уровня песка, регенерата и шлака.

Установка производительностью 12 т/ч состоит из двух блокомесителей производительностью 6 т/ч каждый, смонтированных на общей металлоконструкции с отдельными приводами и пультами управления.

Основные характеристики установок периодического действия, предназначенных для промышленного выпуска, приведены в табл. 44.

Для сравнения можно отметить, что у установки периодического действия производительностью 1,5 т/ч масса одного замеса составляет 150 кг и габаритные размеры 3800×3760×5450.

Таблица 44. Характеристики установок периодического действия

| Характеристика | Мод. 19113 | Мод. 19114 | Мод. 19115 |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|
| Производительность, т/ч | 3 | 6 | 12 |
| Полезный объем смесителя, л | 210 | 420 | 420 |
| Число смесителей | 1 | 1 | 2 |
| Продолжительность цикла одного замеса, включая время выдачи смеси, мин | 6 | 6 | 6 |
| Масса одного замеса | 300 | 600 | 600 |
| Установленная мощность, кВт | 18,8 | 37,7 | 73,2 |
| Габаритные размеры | 5700×5100× ×6450 | 5700×5100× ×6490 | 9395×5020× ×6890 |

Установки периодического действия описанного типа являются стационарными. Стержневые ящики подаются к установке под заливку жидкой смесью по рольгангам или приводному конвейеру.

ВПТИтяжмаш разработана конструкция передвижной установки периодического действия производительностью 3 т/ч. Она предназначена для раздачи готовой смеси с помощью разливочного ковша, смонтированного на подвижной консоли. Схема установки показана на рис. 110. Из бункера 4 песок поступает в объемный звездчатый дозатор 9, откуда порция песка выдается в смеситель 10. Сюда же из бункера 3 через такой же объемный дозатор 8 подается шлак. Сухие компоненты предварительно перемешиваются в смесителе 10. Жидкая композиция из бака-мешалки 5 через объемный дозатор 6 сливается в смеситель 10, где производится окончательное перемешивание смеси. Готовая смесь разливается ковшом 1, смонтированным на консольно-поворотном механизме, по стержневым ящикам, которые находятся на плацу. Перемещение ковша 1 и консоли производится гидроцилиндрами 2 и 7.

Установка перемещается по рельсовому пути. Масса одного замеса смеси 300 кг. К преимуществам этой установки следует отнести возможность подачи смеси к стержневым ящикам, расположенным на плацу и находящимся в зоне действия разливочного ковша. В то же время необходимость перелива жидкой смеси в промежуточный ковш с последующим, хотя и кратковременным транспортированием приводит к снижению текучести смеси и может отрицательно сказаться на качестве заполнения стержневых ящиков.

Установки непрерывного действия. Определенным шагом вперед в процессах приготовления ЖСС явилась разработка конструкций установок непрерывного действия различной производительности. При этом за основу были взяты установки, применяющиеся в строительной промышленности для непрерывного приготовления бетонов и строительных растворов. Главные конструктивные

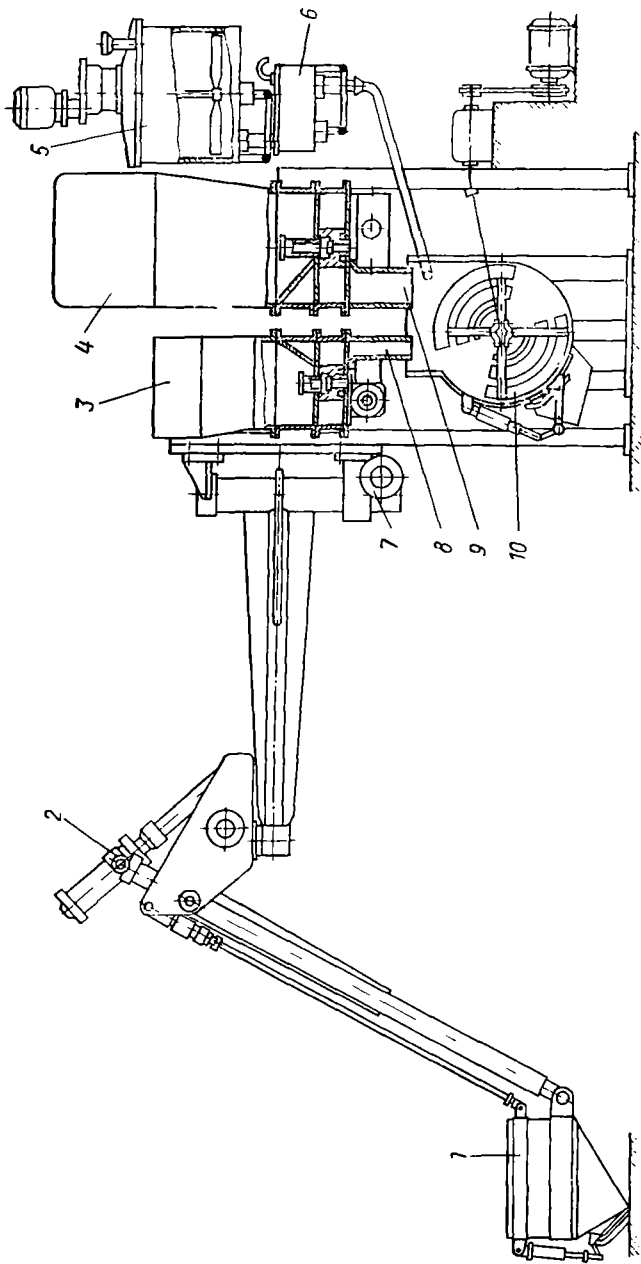


Рис. 110. Схема передвижной установки периодического действия производительностью 3 т/ч

переделки и изменения касались удлинения смесительной камеры, изменения числа оборотов смесительных валов, перестановки смесительных лопаток и пр.

Смесители непрерывного действия по сравнению с периодическими имеют следующие преимущества — компактность и высокую производительность, легко регулируемая в широких пределах; обеспечивают лучшее качество перемешивания и подвижность смеси; возможность приготовления и применения смесей с любой продолжительностью твердения. Смесители непрерывного действия незаменимы при изготовлении крупных стержней и форм, требующих большого расхода смеси, и когда многократная порционная заливка может привести к ухудшению качества готовых изделий из-за образования на поверхности стержней и форм «спаев», «неслитин» и других дефектов.

Предприятиями станкостроительной промышленности освоены промышленный выпуск установок непрерывного действия трех моделей различной производительности: мод. 19413 производительностью 5—10 т/ч; мод. 19414 производительностью 10—20 т/ч и мод. 19415 производительностью 20—30 т/ч. Габаритные размеры в плане первой установки 5605×2585 при высоте 4195 мм, двух других 7505×6280 при высоте 5765 мм. Частота вращения смесительных валов может изменяться в пределах 75—150 об/мин, что дает возможность регулировать также производительность установки в диапазоне указанных характеристик.

Общий вид установок всех трех моделей приводится на рис. 111. Они состоят из металлоконструкции 1, дозатора 2 песка и регенерата, бункера 3 для песка и регенерата, расходного бака 4 для жидкой композиции, дозатора 5 шлака, смесителя 6, бункера для шлака 7, бункера 8 для добавок и дозатора 9 добавок. Дозирование песка и регенерата производится ленточным питателем; дозирование шлака и добавок — шнеками, а жидкой композиции — дозирующей шайбой.

Шнековый дозатор для шлака и добавок состоит из привода, промежуточного вала и самого дозатора. Изменение количества дозируемых добавок осуществляется с помощью вариатора.

Емкость бункера песка и регенерата рассчитана на непрерывную работу установки в течение 35 мин, бункера шлака — 50 мин. Бункера должны периодически пополняться в процессе работы агрегата.

Смесительная камера состоит из корпуса, в котором размещены два лопастных вала, вращающихся навстречу друг другу. На валах установлены лопатки для перемешивания и транспортирования смеси в сторону ее выдачи. Корпус смесителя с приводом смонтированы на опорно-поворотном устройстве с рабочим углом поворота $\pm 45^\circ$. Установки могут работать в автоматическом и наладочном режимах.

Помимо описанных выше типовых установок периодического и непрерывного действия на заводах действуют многочисленные

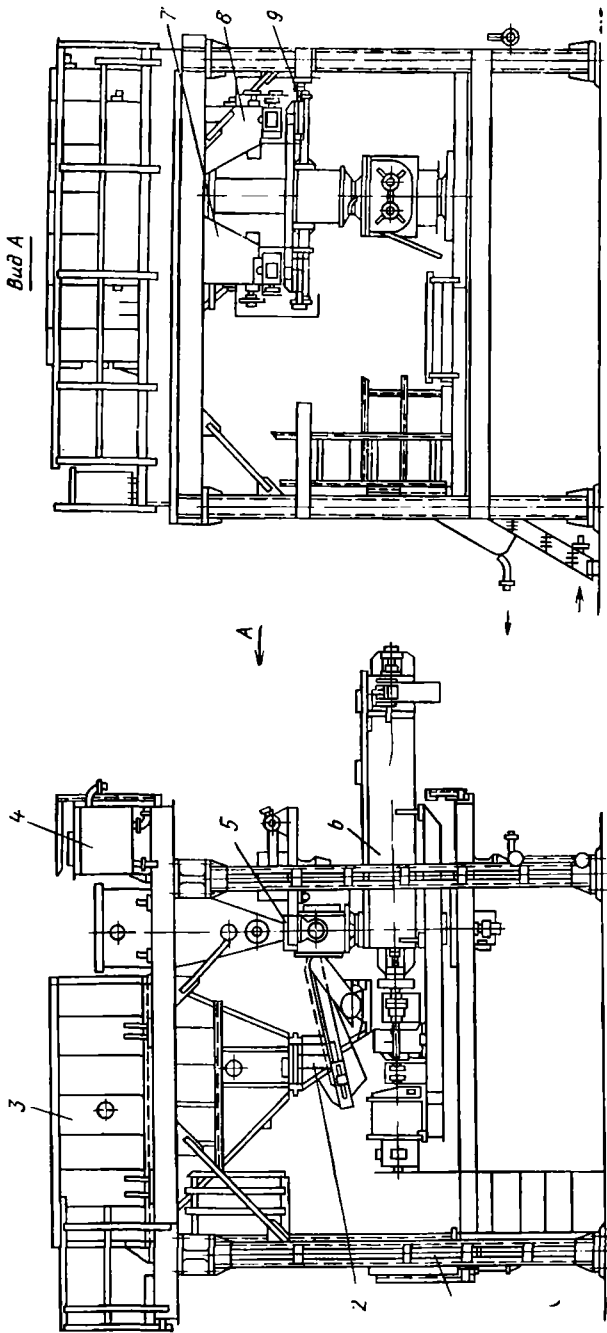


Рис. 111. Установка непрерывного действия для приготовления жидких смесей

установки разнообразной конструкции, спроектированные и изготовленные силами самих заводов по техническим проектам, разработанным ЦНИИТмашем и другими организациями.

Установки периодического и непрерывного действия небольшой производительности обычно оборудованы баком для приготовления и хранения жидкой композиции, емкость которого бывает достаточна для непрерывной работы установки в течение нескольких часов или смены. Затем их следует пополнять.

Установки для приготовления жидкой композиции. При эксплуатации установок большой производительности или при наличии нескольких действующих в цехе установок, т. е. при большом расходе жидкой составляющей смеси, возникает необходимость

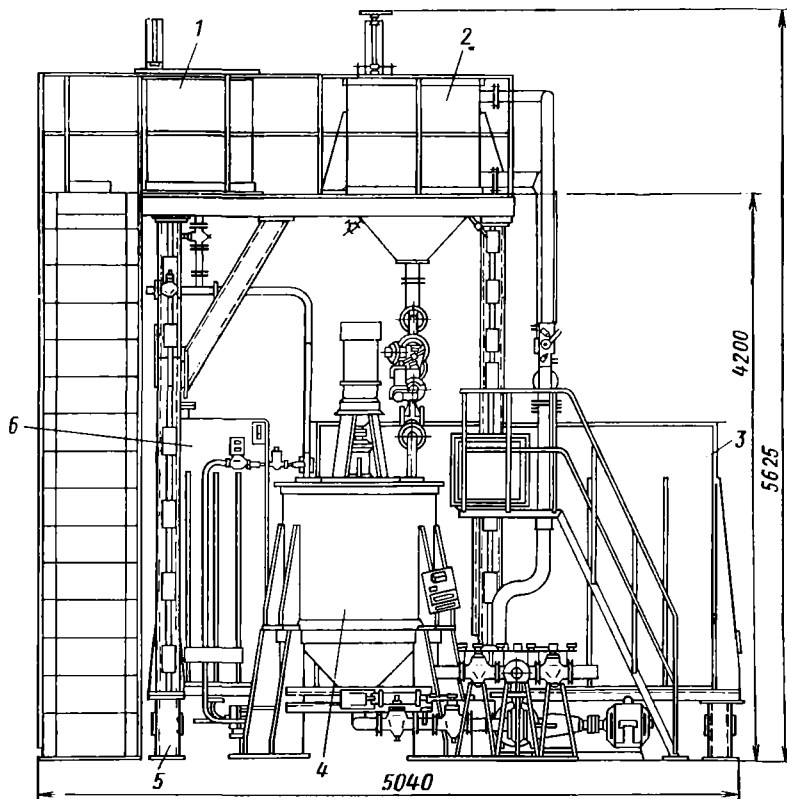


Рис. 112. Установка для приготовления жидкой композиции

в специальных установках или узлах для приготовления жидкой композиции. С этой целью разработаны конструкции и налажено промышленное производство таких установок двух моделей. Их краткая техническая характеристика приведена в табл. 45.

Установка мод. 18112 (рис. 112) состоит из емкостей 1, 3, 6 для хранения компонентов жидкой композиции (соответственно

Т а б л и ц а 45. Характеристика установок для приготовления жидкой композиции

| Характеристика | Мод. 18112 | Мод. 18113 |
|----------------------------------|----------------|----------------|
| Производительность, т/ч | 4 | 6 |
| Емкость, м ³ : | | |
| миксера | 1,3 | 2,2 |
| бака для хранения ПАВ | 2,4 | 2,4 |
| бака для хранения жидкого стекла | 9 | 9 |
| Установленная мощность, кВт | 14 | 13,8 |
| Габаритные размеры | 5040×5625×5000 | 4950×4400×3600 |

воды, жидкого стекла и ПАВ), дозатора 2 жидкого стекла, миксера 4 для перемешивания компонентов и металлоконструкции 5. На установках применяется объемное дозирование жидкого стекла и воды и объемно-временное дозирование ПАВ.

Работает установка следующим образом. Миксер заполняется требуемым количеством жидкого стекла, затем в него подается одозированное количество ПАВ и воды. Перемешивание залитых в миксер компонентов производится или лопастной мешалкой (установка мод. 18112) или насосом (мод. 18113). После истечения заданного времени мешалка или насос отключаются и готовая композиция выгружается из миксера.

Установка для приготовления жидкой композиции может быть смонтирована в любом месте цеха и даже вне его. Подача композиции к установкам приготовления ЖСС осуществляется насосом по трубопроводам.

2. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗ ЖСС СТЕРЖНЕЙ И ФОРМ

Требования к оснастке. Стержневые ящики и модели могут быть изготовлены из различных материалов — дерева, металла, пластмасс. Жидкая самотвердеющая смесь имеет повышенную прилипаемость и хрупкость. Поэтому при изготовлении стержневой и модельной оснастки необходимо предусматривать повышенные формовочные уклоны, тщательно выполнять галтели и отъемные части, а также уделять особое внимание качеству отделки рабочей поверхности стержневых ящиков и моделей.

В работе [30] рекомендуется при использовании жидких смесей величину уклонов на выступающих частях и в выемках стержневых ящиков принимать в соответствии с табл. 46. Выступающие части на вертикальных стенках и на дне стержневого ящика высотой более 70 мм следует выполнять отъемными. Муфты и замкнутые рамки высотой более 100 мм, располагающиеся на дне стержневого ящика, рекомендуется изготавливать из двух разре-

занных по диагонали частей с врезкой в дно стержневого ящика. При работе с жидкими смесями предпочтение следует отдавать вытряхным ящикам, отдельные элементы которых собираются в неразъемной деревянной коробке. При такой конструкции стержневой оснастки можно избежать поломок стержней при раскрытии ящиков.

Одно из преимуществ жидких смесей состоит в том, что они дают возможность при конструировании стержневой оснастки объединять несколько стержней в один стержень-блок, что, с одной стороны, повышает точность отливки, а с другой — снижает расход материала на изготовление оснастки и экономит рабочую силу.

Разделительные покрытия. ЖСС имеют повышенную прилипаемость к модельно-стержневой оснастке из-за большой величины адгезии смеси к модельным материалам: дереву, чугуна, стали, алюминию. Поэтому для устранения прилипаемости смеси необходимо применять разовые или постоянные разделительные покрытия.

Из разовых разделительных покрытий рекомендуется применять водный раствор эмульсола в соотношении 1 : 1, раствор сульфитно-дрожжевой бражки плотностью 1,15—1,20 г/см³, мазут с керосином (1 : 1) или мазут с керосином и серебристым графитом (1 : 1 : 0,5), машинное масло, водный раствор хлористого кальция, ДС-РАС и др. СДБ, имеющая кислую реакцию, и хлористый кальций, контактируя со смесью, вступают во взаимодействие с жидким стеклом с образованием геля кремневой кислоты, который служит хорошим разделительным слоем.

Из полупостоянных покрытий лучшими являются химически стойкий лак ХСЛ на основе перхлорвинилового смолы и полиуретановый лак УР-24.

В работе [14] адгезионные свойства разделительных покрытий характеризуются двумя величинами: удельным усилием

Таблица 46. Формовочные уклоны на элементах стержневых ящиков

| Измеряемая величина элементов стержневого ящика, мм | Градусы | На 100 мм, мм |
|---|---------|---------------|
| До 25 | 8 | 14,0 |
| От 26 до 50 | 6 | 10,5 |
| » 51 » 100 | 4 | 6,9 |
| » 101 » 250 | 2 | 3,5 |
| » 251 » 500 | 1 | 1,75 |

отрыва и удельным усилием сдвига модели относительно формы, действующими при извлечении модели или раскрытии стержневого ящика. Усилие отрыва преобладает при раскрытии стержневых ящиков, а усилие сдвига — при извлечении моделей и отъемных частей. Величина этих усилий в процессе твердения смеси возрастает. В табл. 47 и 48 (из работы [14]) приведены экспериментальные данные о величине удельных усилий отрыва и сдвига модели при исследовании адгезионных свойств некоторых разовых и полупостоянных разделительных покрытий, а в табл. 49 — по прочности ЖСС при сжатии, растяжении и срезе.

Таблица 47. Удельные усилия отрыва и сдвига модели для некоторых разовых покрытий

| Покрытие | Удельное усилие отрыва (кгс/см ²) при твердении смеси, мин | | | | Удельное усилие сдвига (кгс/см ²) при твердении смеси, мин | | | |
|---|--|-------|-------|-------|--|-------|-------|-------|
| | 10 | 25 | 60 | 90 | 15 | 30 | 60 | 90 |
| Сульфитно-дрожжевая бражка ($\rho = 1,2$ г/см ³) | 0,01 | 0,013 | 0,014 | 0,014 | 0,01 | 0,01 | 0,048 | 0,102 |
| Водный раствор эмульсола (1 : 1) | — | — | — | — | 0,017 | 0,035 | 0,058 | 0,07 |
| Мазут с керосином (1 : 1) | — | — | — | — | 0,017 | 0,018 | 0,029 | 0,047 |

Таблица 48. Удельные усилия отрыва и сдвига лака ХСЛ и материала без покрытия

| Покрытие | Удельное усилие отрыва (кгс/см ²) при твердении смеси, ч | | | Удельное усилие сдвига (кгс/см ²) при твердении смеси, ч | | |
|----------------------------|--|------|-------|--|-------|------|
| | 0,25 | 1 | 24 | 0,25 | 1 | 24 |
| Лак ХСЛ | 0,022 | 0,07 | 0,078 | 0,035 | 0,105 | 0,23 |
| Дерево, покрытое парафином | 0,01 | 0,12 | 0,26 | — | — | — |
| Дерево без покрытия | 0,1 | 0,37 | 0,76 | — | — | — |

Очевидно, что избежать прилипаемости смеси и повреждения стержня или формы можно в том случае, если величина прочности смеси на срез или разрыв будут больше соответствующих удельных усилий сдвига или отрыва модели. Как видно из данных таблиц, без применения разделительных покрытий деревянную оснастку нельзя отделить от стержня или формы без их повреждений, так как прочность смеси при срезе и растяжении ниже удельных усилий сдвига и отрыва модели. В то же время при использовании разовых или полупостоянных покрытий уже после 30 мин твердения прочность смеси и на срез и на разрыв больше усилий

Таблица 49. Изменение прочностных свойств ЖСС при твердении

| Продолжительность твердения, ч | Предел прочности, кгс/см ² | | | Продолжительность твердения, ч | Предел прочности, кгс/см ² | | |
|--------------------------------|---------------------------------------|-----------|----------------|--------------------------------|---------------------------------------|-----------|----------------|
| | при сжатии | при срезе | при растяжении | | при сжатии | при срезе | при растяжении |
| 0,25 | 0,25 | 0,08 | 0,015 | 2 | 2,1 | 0,70 | 0,45 |
| 0,50 | 0,60 | 0,18 | 0,07 | 3 | 3,0 | 0,81 | 0,50 |
| 0,75 | 0,85 | 0,28 | 0,15 | 4 | 3,5 | 1,0 | 0,52 |
| 1,0 | 1,15 | 0,37 | 0,22 | 24 | 5,2 | 1,2 | 0,70 |
| 1,5 | 1,65 | 0,52 | 0,38 | | | | |

сдвига и отрыва и, следовательно, по истечении этого времени допустимо извлечение моделей и раскрытие ящиков. Учитывая, что в начале твердения смесь имеет повышенную пластичность и менее склонна к поломкам, операции по удалению моделей из форм и раскрытию стержневых ящиков рекомендуется осуществлять в интервале 35—50 мин при средних скоростях твердения смеси.

Авторы [39] в лабораторных условиях изучали зависимость удельных усилий извлечения модели из формы после часового твердения от числа заливок модели жидкой смесью. Было показано, что, пользуясь полупостоянными разделительными покрытиями из лака ХСЛ и УР-19 по одному комплекту оснастки, можно получить до 50—60 съемов без возобновления покрытий. Эти данные подтверждаются производственной практикой.

После нанесения на оснастку лаков ХСЛ и полиуретанового требуется выдержка на воздухе для высыхания в течение 5 суток. При нагреве окрашенной оснастки до 80—100° С продолжительность сушки может быть сокращена до 5 ч.

Получение стержней и форм из ЖСС. Технология изготовления стержней и форм из ЖСС сводится к простой операции заливки смеси в стержневой ящик или на модель, находящуюся в опоке. Смесь наливают с избытком для компенсации возможной небольшой усадки; после начала твердения излишек смеси срезают и спустя 35—50 мин с момента заливки смеси производят раскрытие стержневых ящиков или извлечение моделей. Каркасы проставляют в стержневые ящики до заливки смеси или погружают в смесь сразу после заполнения ящика смесью.

Во всех случаях, когда это возможно, стержни следует делать пустотелыми, применяя различные вставки и вкладыши. При изготовлении форм целесообразно пользоваться профильными опоками или жакетами. Заслуживает внимания и изучения опыт ряда станкостроительных заводов, освоивших изготовление тонкостенных форм из ЖСС для крупных станочных отливок в специальных металлических жакетах. Характерным примером может служить также изготовление изложниц и чаш шлаковоза с применением ЖСС, где расход смеси снижен до минимума благодаря применению специализированной оснастки. При этом не только снижается расход жидкой смеси, но также улучшается газовый режим стержней и облегчается выбивка смеси из отливок.

Средние и крупные формы могут быть изготовлены также двухслойными: жидкой смесью типового состава на свежем песке заполняют опоку до покрытия модели, остальную часть формы заливают жидкой наполнительной смесью на регенерате или с добавкой отработанной смеси при пониженном расходе жидкого стекла.

Из одного замеса смеси, приготовленного на установках периодического действия, можно заливать несколько стержневых ящиков, в то время как при изготовлении крупных стержней и форм

допускается многократная периодическая заливка смеси, при этом интервал между заливками не должен превышать устойчивости пены в смеси. Для более качественного заполнения стержневых ящиков, особенно в случае повышенной их сложности, рекомендуется применять кратковременную вибрацию, пока смесь находится в жидком состоянии. Об эффективности использования вибрации для уплотнения смеси при быстро разрушающейся пене упоминалось выше.

При соблюдении рецептуры смеси и необходимом качестве исходных материалов, обеспечивающих хорошую газопроницаемость, стержни и формы из ЖСС не нуждаются в тепловой сушке. Если же в качестве противопригарных покрытий используются водными красками, то их следует подсушивать для удаления влаги из красочного слоя. Продолжительность подсушки составляет от 30—60 мин до 1,5—2 ч, в зависимости от размера стержней и типа сушил. Стержни и формы можно заливать металлом через несколько часов после изготовления. В качестве противопригарных покрытий можно использовать известные водные и самовысыхающие краски.

3. РЕГЕНЕРАЦИЯ И ПОВТОРНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖСС

Отработанные нерегенерированные жидкие самотвердеющие смеси можно добавлять в состав ЖСС в количестве не более 30—40%. При этом для получения требуемой текучести необходимо увеличивать общую влажность смеси. Отработанная смесь снижает также прочность, восстановить которую можно увеличением расхода связующего.

Отработанные ЖСС можно регенерировать как мокрым, так и сухим способом. Для мокрой регенерации пригодны известные и действующие на заводах регенерационные системы, из которых наибольшее распространение получили установки с использованием специальных (шнековых) классификаторов. Работают они по схеме: гидрокамера — конический классификатор (или буферная емкость) — один или несколько последовательно работающих спиральных классификаторов — обезвоживание (в центрифугах или дренажных бункерах) — сушка.

В табл. 50 приведены характеристики отработанных ЖСС и регенерата, полученные на экспериментальной установке, действующей по описанной выше схеме [85].

Физико-механические и технологические свойства ЖСС, приготовленных на одном регенерате, были аналогичны свойствам смесей, полученных на свежем песке. С увеличением кратности регенерации выбиваемость смеси из-за повышенного содержания Na_2O несколько ухудшается. На других свойствах смеси изменения в химическом составе регенерата не сказываются. Так как ЖСС на регенерате после трехкратного оборота имеет доста-

Т а б л и ц а 50. Свойства отработанных ЖСС и регенерата

| Материал | Кратность повторного использования | Химический состав, % | | Водопоглощающая способность, % | Максимальная общая влажность смеси, % |
|---------------------------------|------------------------------------|----------------------|------|--------------------------------|---------------------------------------|
| | | Na ₂ O | CaO | | |
| Отработанная смесь Регенерат | 1 | 0,86 | 2,66 | 4,10 | 6,3 |
| | | 0,43 | 0,81 | 2,36 | 5,1 |
| Отработанная смесь Регенерат | 2 | 1,50 | 4,60 | 4,32 | 6,4 |
| | | 0,97 | 2,69 | 2,80 | 5,4 |
| Отработанная смесь Регенерат | 3 | 2,30 | 5,95 | 4,48 | 6,5 |
| | | 1,89 | 4,91 | 3,04 | 5,5 |

точно хорошие свойства, можно сделать вывод о возможности непрерывной регенерации жидких смесей с использованием в составе смесей 25—30% свежего песка.

Производственная проверка на заводе «Запорожсталь» возможности мокрой регенерации отработанных ЖСС на установке производительностью 50 т/ч подтверждает этот вывод. Следовательно, отработанные ЖСС можно регенерировать на существующих установках для мокрой регенерации и с учетом естественных потерь полученный регенерат можно применять в составах ЖСС в количестве 70—80%.

При вымывке стержней, изготовленных из ЖСС, в гидрокамере остается около 10—15% кусков от общего количества отработанных смесей. Для их повторного использования в систему мокрой регенерации могут быть включены известные агрегаты для предварительного дробления кусков отработанной смеси. Весьма удачно все эти вопросы решены на заводе «Уралмаш», где эффективно действует система мокрой регенерации отработанных жидкостекольных смесей, созданная заводом совместно с «Механобр».

Отработанные ЖСС можно восстанавливать также сухим методом. За рубежом, в частности в Англии и Японии, для сухой регенерации жидких жидкостекольных смесей применяют установки, принцип работы которых основан на измельчении кусков отработанных смесей в молотковых дробилках с последующей воздушной классификацией. Такой регенерат можно вводить в смесь в количестве до 65%.

Известны установки для сухой регенерации отработанных жидкостекольных и смоляных смесей английской фирмы Fordath (рис. 113), состоящие из следующих узлов: встряхивающей решетки 1 для разрыхления комьев, предварительной щековой дробилки 2, магнитного вибрационного транспортера 3, магнитного сепаратора 4, элеватора 5, молотковой дробилки 6, вибрационного

грохота 7 для отделения крупных комьев и их возврата для дальнейшей переработки, охладительной системы 8 с классификатором и циклонных фильтров 9 для удаления пыли. Фирма Fordath поставляет такие установки производительностью от 3 до 40 т/ч.

В СССР, ввиду большой мощности литейных цехов, основная ориентация длительное время была на гидровывивку отливок и соответственно на производительные системы мокрой регенерации. Разработке методов сухой регенерации не уделялось достаточно внимания.

В настоящее время ВНИИлитмаш разработана установка для сухой регенерации. Она состоит из выбивной решетки, дробилок, элеватора, грохота, охладителя с холодильной установкой, классификатора, смесителя, циклонов и скруббера. Спроектирована гамма таких установок различной производительности.

Рассмотрим кратко схему действующей установки для сухой регенерации отработанных ЖСС, созданную ВНИИстройполимер (бывш. ВНИИНСМ) по техническому заданию ЦНИИТмаш [37, 47]. Установка работает по принципу виброизмельчения кусков в вибромельнице (без мелющих тел) с последующей воздушной классификацией (рис. 114). Из бункера 1 отработанная смесь подается тарельчатым питателем 2 в приемный бункер 3 вибромельницы 5. Проходя через мельницу, материал измельчается до отдельных песчинок, при этом с их поверхности удаляются пленки связующего и частицы шлака. Материал из мельницы увлекается воздушным потоком в классификатор 4, где он разделяется на две фракции: крупную, пред-

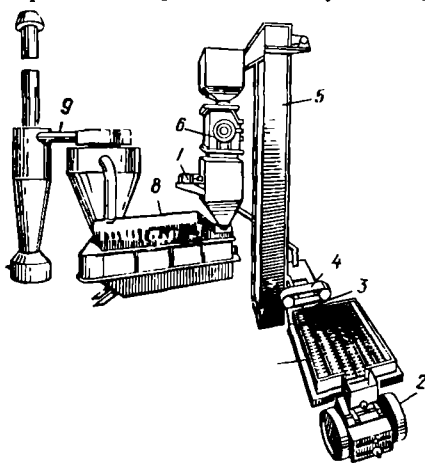


Рис. 113. Схема установки для сухой регенерации фирмы Fordath

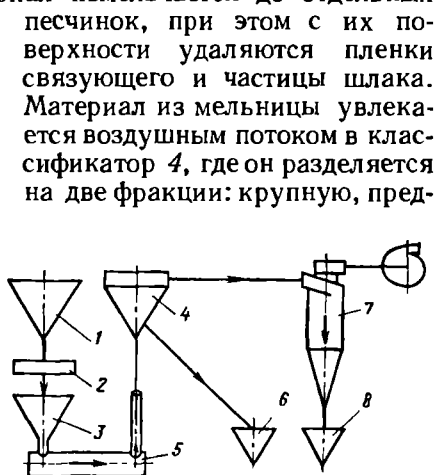


Рис. 114. Схема установки для сухой регенерации смесей

ставляющую собой регенерат, который подается в емкость готового продукта 6, и мелкую фракцию, которая осаждается в циклоне 7 и собирается в бункер 8. Производительность созданной установки 4 т/ч. По этому принципу могут быть спроектированы установки и более высокой производительности.

При испытании установки было проведено шесть циклов регенерации с приготовлением на полученном регенерате жидкой смеси без добавления свежего песка. ЖСС на регенерированном песке имели необходимые физико-механические и технологические свойства и обеспечивали хорошее качество отливок. Выход годного регенерата, с учетом неизбежных потерь при выбивке, транспортировке и регенерации, составляет около 70%. Такой регенерат можно вводить в смесь в количестве до 70% при 30%-ном освежении. Производственные испытания и эксплуатация нескольких установок производительностью 4 т/ч подтвердили их работоспособность и пригодность для сухой регенерации отработанных жидких самотвердеющих и других разновидностей жидкостекольных смесей.

4. МЕХАНИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗ ЖСС СТЕРЖНЕЙ И ФОРМ

Жидкие смеси открывают большие возможности для механизации, а в отдельных случаях и автоматизации изготовления стержней и форм в единичном и мелкосерийном производстве, где раньше из-за многообразия типоразмеров отливок и их малой серийности процессы формообразования механизации не поддавались. Обычно изготовление стержней и форм из ЖСС осуществляется на специально оборудованных участках, степень оснащенности и механизации которых определяется, главным образом, производительностью участка и характером производства. Так как изготовление стержней состоит из ряда последовательных операций: подготовки оснастки, включая нанесение разовых разделительных покрытий и простановку каркасов; заливки ящика жидкой смесью, выдержки смеси в стержневом ящике до затвердевания; удаления излишков смеси; кантовки и раскрытия стержневых ящиков; ремонта стержней, в случае необходимости; их окраски — то и сам механизированный участок должен быть рассчитан на выполнение всех этих операций с учетом их продолжительности.

Простейшие средства механизации могут состоять из рольганга для транспортирования стержневых ящиков к установке под заливку смесью и передачи заполненных смесью ящиков к месту их раскрытия; электротали или кран-балки для установки стержневых ящиков на рольганг, кантовки ящиков, залитых смесью перед их раскрытием и уборки оснастки и готовых стержней. Разумеется, вместо электротали или кран-балки можно использовать мостовой кран, однако это менее удобно и в организационном и технологическом отношении. Вместо рольгангов для тех же целей можно применять приводные ленточные или тележечные конвейеры или карусельные установки. Такие установки могут быть

3 2 1

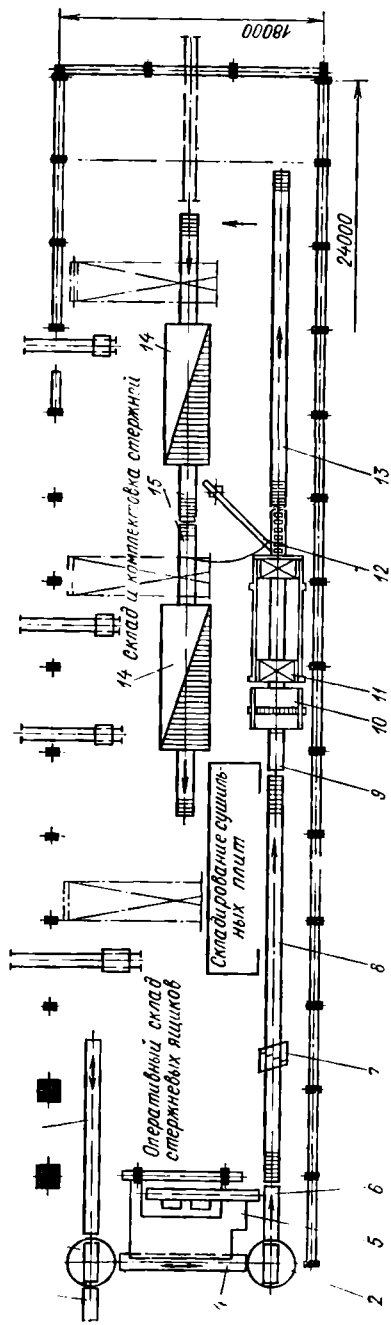


Рис. 115. Схема комплексно-механизированной поточной линии для изготовления стержней из ЖСС:

1, 3 — ленточные транспортеры; 2 — поворотный круг; 4 — реверсивный ленточный транспортер; 5 — установка для притоваривания ЖСС; 6, 9 — двухсторонний транспортер; 7 — шиновый срезатель; 8 — пластинчатый конвейер; 10 — кантователь стержневых ящиков; 11 — распариватель стержневых ящиков; 12 — край-балка; 13, 15 — пластинчатый конвейер; 14 — проходное сушило

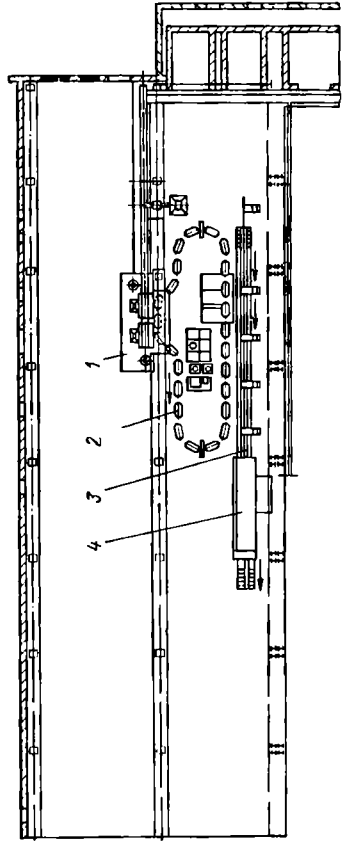


Рис. 116. Комплексно-механизированная поточная линия изготовления стержней из жидких смесей

выполнены в виде комплексно-механизированных и поточных линий с встроенными в них установками периодического или непрерывного действия для приготовления жидких смесей соответствующей производительности. Рассмотрим некоторые из созданных комплексно-механизированных участков изготовления стержней из ЖСС, которые можно отнести к типовым.

Схема комплексно-механизированной поточной линии, разработанной заводом «Станколит» для изготовления из жидких смесей стержней, показана на рис. 115. Линия рассчитана на выпуск примерно 10 000 т чугунных отливок в год [30]. На приводном ленточном транспортере 1 стержневые ящики подготовляются под заливку смесью. С транспортера они подаются на поворотный круг 2, затем поступают на реверсивный транспортер 4, где стержневые ящики заливаются смесью из установки 5 периодического действия производительностью 12 т/ч, состоящей из двух смесителей-блоков, производительностью 6 т/ч каждый. В зависимости от размеров стержневых ящиков заливка может осуществляться из одного смесителя или из двух одновременно. Залитые стержневые ящики поступают ко второму поворотному кругу 2, с которого передаются на пластинчатый конвейер 8, где происходит твердение стержней. Продолжительность прохождения ящика на конвейере 8 составляет 50—60 мин. За это время стержень полностью затвердевает. Затем ящики поступают по транспортеру 9 к кантователю 10, где производится кантовка стержневых ящиков, а затем их раскрытие. После окраски стержни направляются в проходное сушило 14 для подсушки водной краски.

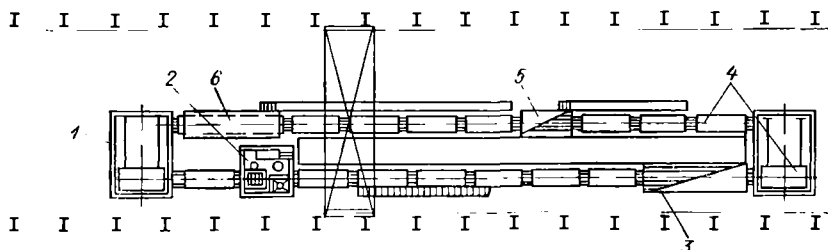


Рис. 117. Схема поточной механизированной линии изготовления форм из ЖСС

Схема другой комплексно-механизированной поточной линии изготовления стержней из ЖСС примерно такой же производительности, построенной в чугунолитейном цехе завода «Большевик», показана на рис. 116. Основным составляющим звеном поточной линии является тележечный конвейер 2 с реверсивным приводом и рольганг 3 с проходным сушилом 4. Тележечный конвейер позволяет механизировать перемещение стержневой оснастки и стержня с одной операции на другую, начиная от заливки стержневого ящика смесью до выдачи стержня на рольганг и направления его в проходное сушило. Для приготовления смеси имеется

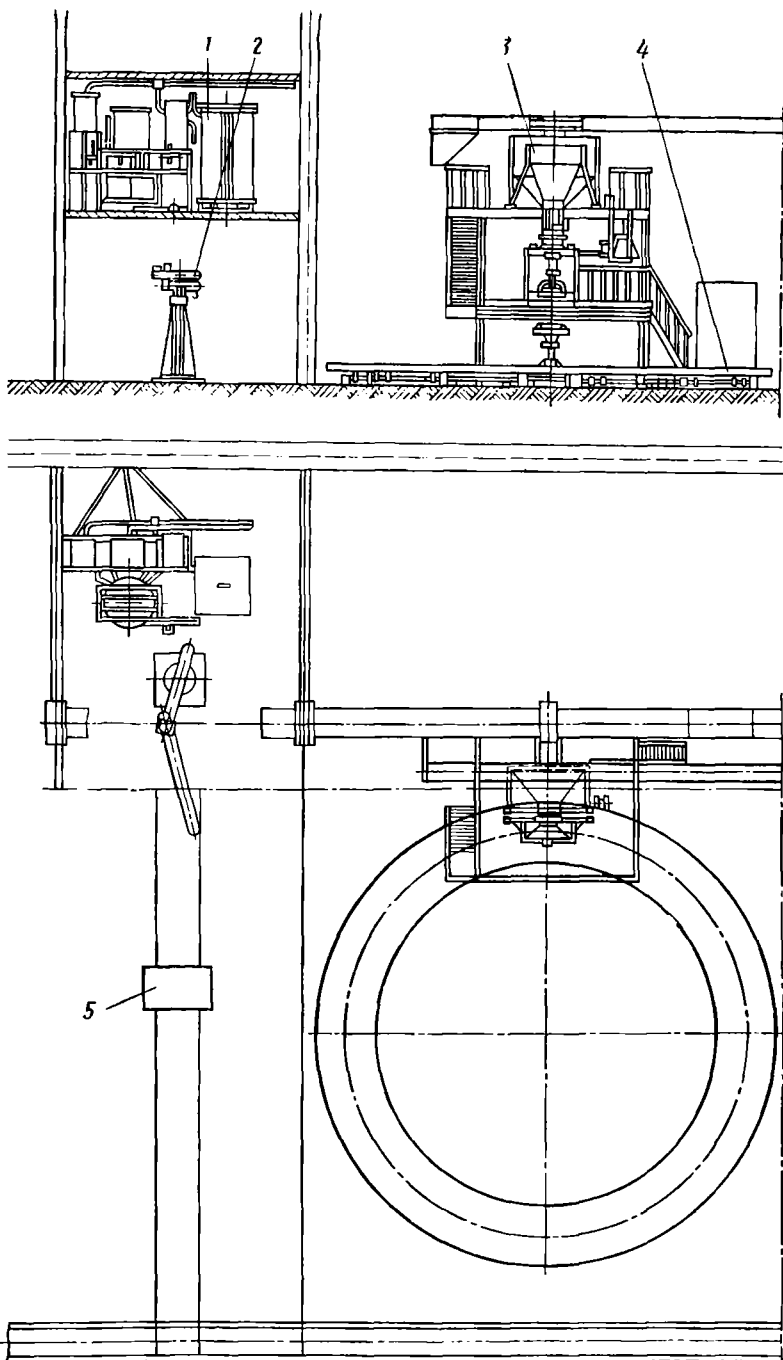


Рис. 118. Схема механизированного участка для изготовления стержней из жидких смесей

установка 1 производительностью 10—12 т/ч. Готовые стержни снимаются с рольганга мостовым краном и направляются на сборку форм или на склад.

На рис. 117 показана схема одной из типовых поточных механизированных линий изготовления форм из ЖСС для чугунных станочных отливок массой 500—5000 кг при серийном и крупно-серийном характере производства.

Изготовление форм предусмотрено в жакетах размером в свету 6000 × 1500 мм, высотой 1300 мм, позволяющих снизить расход смеси.

Линия состоит из участка подготовки модельно-опочной оснастки, устанавливаемой на тележку 1 поточной линии. Форма заполняется ЖСС, приготавливаемой на установке непрерывного действия 2 производительностью 20—30 т/ч.

После затвердевания смеси и извлечения модели на форму наносится первый слой водной противопожарной краски; окрашенная форма подсушивается в проходном сушиле 3, после чего по тележечно-транспортерному конвейеру 4 она передается на вторую ветвь поточной линии. Здесь форма покрывается вторым слоем краски, дополнительно просушивается в сушиле 5, собирается, заливается металлом и поступает на охлаждение в охлаждающую камеру 6.

Линия рассчитана на выпуск 22 тыс. т отливок в год.

На рис. 118 представлена принципиально иная схема, положенная в основу еще одного действующего комплексно-механизированного участка (завод «Динамо»). На участке расположена установка для приготовления жидкой смеси 3 и узел приготовления жидкой композиции 1. Участок оборудован карусельной установкой 4, имеющей реверсивный привод. Со склада стержневые ящики подаются консольным краном 2 и устанавливаются на тележку 5 узкой колеи, которая перемещается под мостовым краном. Мостовым краном стержневые ящики устанавливаются на карусельную установку, где производятся все операции по изготовлению стержней (заливка смесью, выдержка, раскрытие, окраска). С карусельной установки готовые стержни подаются на сборку форм.

Сама карусельная установка представляет собой круг (платформу) с внешним диаметром 11 000 мм и внутренним 8000 мм. Круг опирается на четыре опорных ролика, два из которых являются приводными. Скорость движения карусели составляет 4 м/мин. Внутреннюю площадь платформы можно использовать по-разному, в зависимости от условий производства, например, для хранения оснастки или склада готовых стержней.

Технология изготовления стержней и форм из ЖСС получила большое распространение на заводах Советского Союза. Необходимо отметить, что широкое внедрение технологии было бы невозможно без творческого участия коллективов многих заводов и институтов.

На заводах для приготовления ЖСС пользуются установками как периодического, так и непрерывного действия.

Производительность действующих на заводах установок периодического действия колеблется в пределах от 1,5 до 30 т/ч, установок непрерывного действия — от 5—10 до 40—45 т/ч. На рис. 119 и 120 показаны две установки: периодического и непрерывного действия.

Изготовление стержней. В СССР наибольшее распространение ЖСС получили при изготовлении стержней в единичном и мелкосерийном производстве, где ранее на операциях уплотнения смеси применялся тяжелый ручной труд.

На некоторых заводах для улучшения заполняемости стержневых ящиков смесью пользуются кратковременной (в течение 10—20 с) вибрацией. Продолжительность твердения смеси в стержневом ящике до его раскрытия зависит от состава ЖСС и колеблется обычно от 15—20 до 35—50 мин. Стержни окрашивают водными и самовысыхающими противопопригарными красками. В случае применения водных красок стержни подвергают тепловой сушке (в течение от 30 мин до 1,5—2 ч), при использовании самовысыхающих красок подсушка стержней не требуется. Через несколько часов после изготовления стержни можно отправлять на сборку и заливать металлом.

Из жидких смесей получают преимущественно стержни средней сложности — III, IV и V класс сложности по существующей классификации [36] и различного размера — от 5—10 дм³ до 1 м³ и более.

Некоторые виды стержней, изготавливаемых на заводах из жидких смесей, приводятся на рис. 121—124.

Изготовление форм. Жидкие смеси успешно применяют также и при изготовлении форм для фасонных отливок.

На УЗТМ из жидких смесей делают крупные формы для фасонных отливок массой до 7 т, например для отливок гусеничной рамы экскаватора (рис. 125).

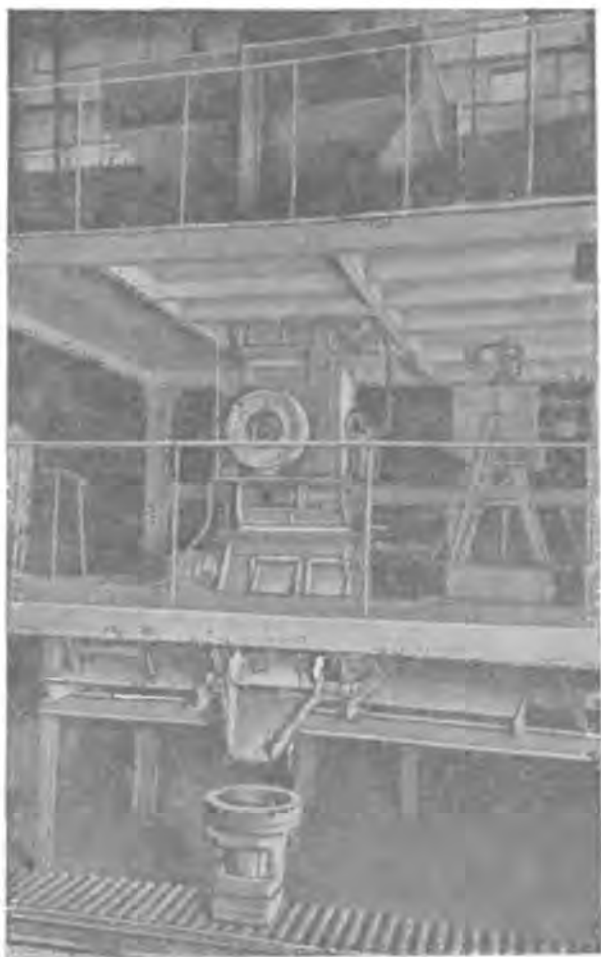


Рис. 119. Установка периодического действия для приготовления ЖСС (конструкции ЦНИИТмаш) производительностью 1,5 т/ч

На ДЗМО и ряде других заводов из жидких смесей делают формы для крупных стальных отливок чаш шлаковозов.

На Коломенском заводе тяжелого станкостроения формы из жидких смесей получают с помощью так называемого пенолита,

сочетающего в себе конструктивные особенности пескомета и смесителя непрерывного действия.

Многие заводы освоили изготовление из ЖСС форм для станочных отливок, причем для снижения расхода смеси часто вместо опок используют специализированные жакеты. Жидкие смеси готовят в высокопроизводительных смесителях непрерывного действия.

Извлекать модели из форм необходимо несколько раньше раскрытия ящиков: сразу после схватывания смеси, когда она еще сохраняет повышенную пластичность.

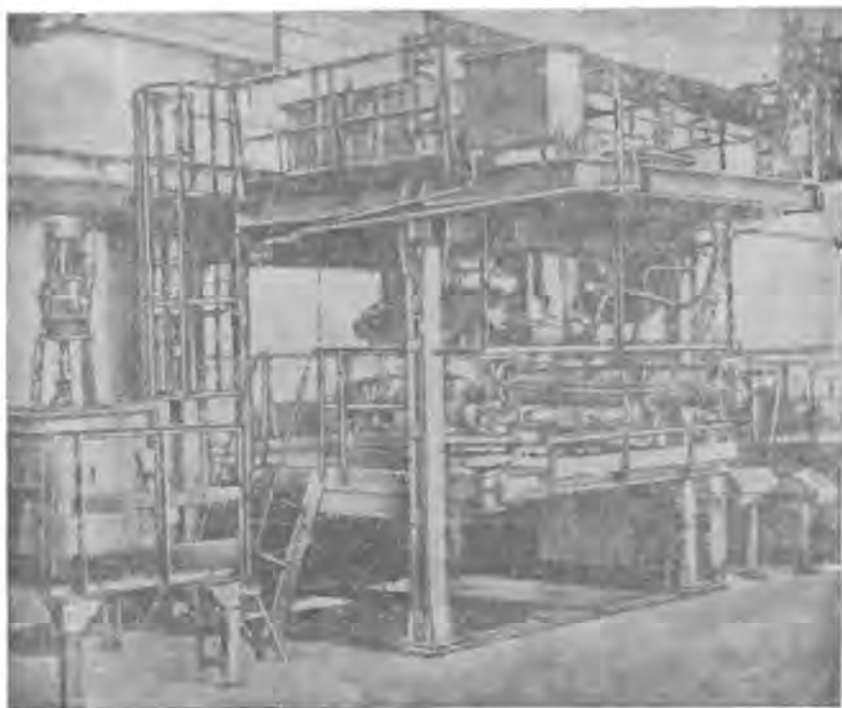


Рис. 120. Установка непрерывного действия для приготовления ЖСС производительностью 5—10 т/ч

Изготовление стального литья. На заводах накоплен значительный опыт применения ЖСС для производства отливок из различных сталей — углеродистых, низколегированных и высоколегированных, в том числе хромоникелевых и марганцовистых.

Практика работы заводов свидетельствует о том, что жидкие смеси можно применять при изготовлении стальных отливок массой до 30 т при толщине стенок до 150 мм.

Особого внимания заслуживают работы, проведенные коллективом специалистов ДЗМО [48, 52] по разработке и внедрению технологии изготовления стержней и форм из ЖСС для таких крупных стальных отливок, как чаша засыпного аппарата доменной печи (диаметр 5,4 м, высота 3,1 м, масса 26 т), опорные кольца шлаковоза (габаритные размеры $4,7 \times 3,4 \times 0,73$ м, масса 14 т), платформы сталеразливочных тележек (габаритные размеры $7,5 \times 3 \times 0,64$ м, масса 14 т), чаши шлаковозов, масса которых колеблется от 13 до 22 т, а также для большой номенклатуры других фасонных отливок.



Рис. 121. Стержень для отливки рамы дизеля 10 ГК



Рис. 122. Стержень для отливки станины металлорежущего станка



Рис. 123. Стержень для отливки блока дизеля



Рис. 124. Верхний стержень для отливки полублока

В связи с применением ЖСС существенно изменилась технология изготовления чаш засыпных аппаратов. Если раньше стержни делали длиной 3,5 м при горизонтальной набивке и их приходилось кантовать, то при новой технологии стержни по длине разделены пополам, а по ширине увеличены вдвое. Направление за-

ливки стержней смесь совпадает с направлением сборки и отпадает необходимость в кантовке. Внутренняя часть формы выполняется двенадцатью стержнями.

В настоящее время на заводе все чаши шлаковоза изготовляют в формах и стержнях из жидких смесей.

На рис. 126 показана схема оснастки для изготовления стержня и формы чаши шлаковоза. Форма состоит из стержня 1, расположенного на поддоне 2, и кожуха, состоящего из двух опок 3



Рис. 125. Форма из ЖСС для стальной гусеничной рамы экскаватора. Габаритные размеры формы 5400×600×700 мм

и 4 и выполняющего наружную часть отливки. На верхнюю опку устанавливается прибыльная надставка 5. Стержень изготавливается в сборном стержневом ящике (6—8). Для снижения расхода смеси и придания стержню необходимой жесткости внутренняя его часть выполнена металлическим патроном 9. Внутренняя полость патрона заполняется боем огнеупорного кирпича 10, шлаком и т. п.

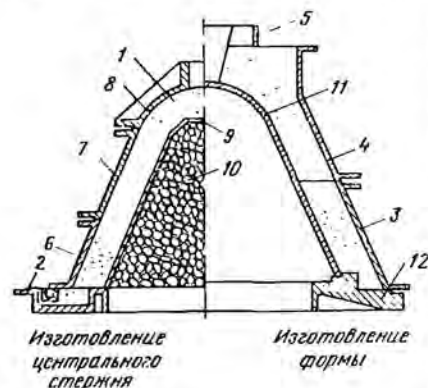


Рис. 126. Схема оснастки для изготовления стержня и формы чаши шлаковоза

жидкой смесью, а на рис. 128 — сборка под заливку металлом одной из таких форм.

По первоначальному технологическому варианту полученные из ЖСС формы чаши шлаковоза окрашивали водной краской СТ

и подсушивали в течение 4 ч вместо длительной тепловой сушки по старой технологии. В настоящее время противопригарную краску не применяют, форму и стержень (болван) опрыскивают раствором жидкого стекла и заливают металлом без подсушки. По предварительным данным, в результате применения новой технологии трудозатраты на отливку чаши сократились с 80 до 28 нормо-часов, т. е. на 65%. Эта экономия достигается в результате устранения набивки смеси трамбовками, отказа от обмазки форм пастами, сокращения отделки и пр. При изготовлении по жидким смесям платформы сталеразливочных тележек трудозатраты снизились с 229 до 169 ч. Снижение трудозатрат составило 26%.

На рис. 129 показана крупная стальная отливка для пресса усилием 1000 тс, изготовленная по новой технологии.



Рис. 127. Изготовление формы для отливки чаши шлаковоза. Масса отливки 22 т



Рис. 128. Сборка формы чаши шлаковоза под заливку металлом

Изготовление чугунного литья. Особенно большое распространение получили жидкие смеси при производстве чугунного литья разнообразного назначения. Масса изготавливаемых отливок достигает 50—70 т при толщине стенок до 200—300 мм.

Широко применяют ЖСС при получении отливок в станкостроении, дизельном, химическом, строительно-дорожном машиностроении, турбостроении и пр.

На подавляющем большинстве заводов применяют ЖСС на основе жидкого стекла с феррохромовым шлаком или нефелиновым шлаком. Некоторое применение находят ЖСС с сульфитно-дрожжевой бражкой и хромовым ангидридом.



Рис. 129. Стальная отливка для пресса усилием 1000 т. Масса отливки 18 т

Выбиваемость и вымываемость смесей на чугунном литье удовлетворительная.

На рис. 130—132 приведены некоторые чугунные отливки, получаемые с применением ЖСС.

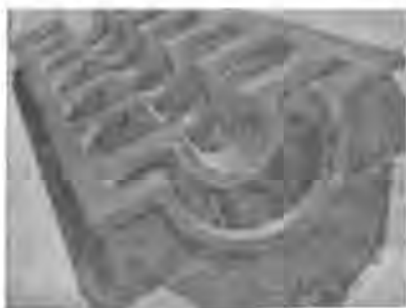


Рис. 130. Чугунная отливка рамы дизеля Г-66. Масса отливки 5 т



Рис. 131. Чугунная отливка камеры. Масса отливки 5 т

Производство изложниц. Широкое применение получили жидкие смеси при производстве изложниц как в Советском Союзе, так и за рубежом, причем для изложниц из жидких смесей делают стержни и формы. Новая технология выгодно отличается от традиционной простотой, высокой производительностью, более равномерным уплотнением смеси по высоте форм и стержней,

большей точностью готовых отливок, резким сокращением режима сушки стержней и форм (в 2—3 раза).

Изготовление отливок из цветных сплавов. Жидкие смеси весьма успешно применяют при производстве отливок ответственного назначения из алюминиевых сплавов. Для этого вида литья из жидких смесей делают большей частью формы, а также средние и крупные стержни. Масса отливок колеблется от 1—2 кг до 200—300 кг и выше.

Производственное внедрение жидких смесей на алюминиевом литье осуществлялось ЦНИИТмашем * с 1966 г. В настоящее время заводы по инструкциям ЦНИИТмаша освоили на алюминиевом литье жидкую смесь на основе смолы УКС и кислотного катализатора. Эта смесь выгодно отличается от смеси на жидком стекле легкой выбивкой, повышенной скоростью твердения, меньшей хрупкостью и уступает жидкостекольной смеси по стоимости и санитарно-гигиеническим показателям.

Формы и стержни перед заливкой металлом не окрашивают и не подсушивают. Их можно заливать сразу же после изготовления.

Накоплен положительный опыт использования жидких смесей при производстве магниевого литья.

На рис. 133 и 134 показаны отливки из алюминиевых сплавов, полученные по этому процессу.

Применение ЖСС за рубежом. Лицензии на ЖСС проданы Советским Союзом фирмам ряда стран: Франции, Швеции, Дании, Норвегии, Англии, Японии, Индии. Опыт Советского Союза использован при освоении ЖСС социалистическими странами — ПНР, ЧССР, ГДР, НРБ.

В Англии жидкие смеси применяют в основном при изготовлении поддонов, изложниц и различных металлургических чаш из чугуна массой от 1,5—2 до 24 т. Формы и стержни окрашивают цирконовыми спиртовыми красками и заливают металлом без подсушки. Для приготовления ЖСС применяют передвижную смеситель непрерывного действия фирмы Fordath производительностью 20 т/ч. Работающий смеситель показан на рис. 135. Чугунная отливка, изготовленная в форме из ЖСС, приведена на рис. 136.



Рис. 132. Чугунная отливка станины. Масса отливки 500 кг

* Под руководством Л. Д. Снуловой.

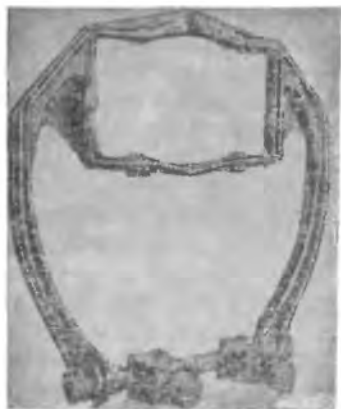


Рис. 133. Отливка из алюминиевого сплава. Масса отливки 4,9 кг



Рис. 134. Отливка из алюминиевого сплава. Масса отливки 10 кг



Рис. 135. Передвижной смеситель фирмы Fordath производительностью 20 т/ч для приготовления жидкой смеси (Англия)

В Японии по советской лицензии из жидких смесей изготавливают стержни и формы для изложниц и машиностроительных отливок. Так, фирма Ниппон Чузо с применением жидких смесей делает изложницы массой до 27—30 т. Несколько десятков фирм, входящих в Ассоциацию высокопрочного чугуна, освоили этот процесс и пользуются им в повседневной производственной практике при изготовлении отливок разнообразной номенклатуры из стали, серого чугуна и чугуна с шаровидным графитом.

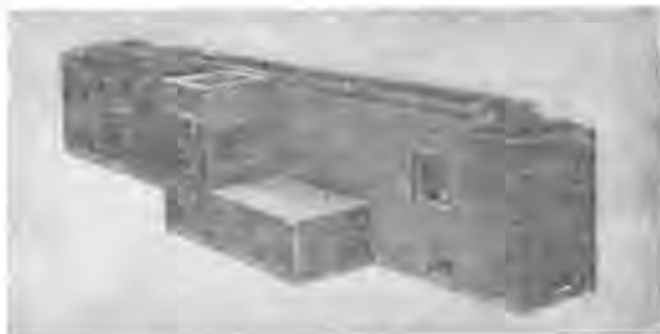


Рис. 136. Чугунная станина, отлитая в форме из ЖСС (Англия)

Чугунная отливка, изготовленная на одной из японских фирм в форме из ЖСС, представлена на рис. 137.

В ЧССР на Витковицком заводе (г. Острава) в сталелитейном цехе смонтирован смеситель непрерывного действия производи-



Рис. 137. Чугунная станина, отлитая в форме из ЖСС (Япония)

тельностью 10—12 т/ч. По жидким смесям делают чаши и засыпные устройства доменных печей массой до 34 т. На заводе «Шкода» (г. Пльзень) из жидких смесей изготавливают стержни для стального литья.

В ПНР жидкие смеси нашли широкое применение при изготовлении чугунных и стальных отливок, причем в производственной практике используют жидкие смеси не только на основе жидкого стекла и двухкальциевого силиката, но и на основе синтетических смол.

Распространению и успешному применению ЖСС на заводах ПНР в значительной мере способствовали многоплановые работы, проводимые Краковским литейным институтом, по исследованию жидких смесей, освоению и усовершенствованию технологии получения из них стержней и форм.

В ряде стран — Франции, Италии, Норвегии, Японии и др. — находят применение различные модификации ЖСС, предложенные и запатентованные некоторыми фирмами, о чем уже упоминалось выше.

1. КАЧЕСТВО ОТЛИВОК

Чистота поверхности

ЖСС, при соблюдении технологии, обеспечивают чистую поверхность отливок из различных видов сплавов, удовлетворяющую требованиям производства. Вместе с тем уже обращалось внимание на повышенную пористость ЖСС и опасность образования металлизированного пригара, особенно в тепловых узлах отливок. Поэтому для получения требуемой чистоты поверхности отливок необходима тщательная, как правило, двухразовая окраска стержней и форм.

На плотности и пористости ЖСС и их связи с чистотой поверхности отливки следует остановиться несколько подробнее. Пористость ЖСС, как отмечалось выше, в большой мере зависит от интенсивности и продолжительности перемешивания. По данным работы [10], увеличение продолжительности перемешивания смеси с 3 до 7 мин снижает плотность смеси с 1,284 до 1,194 г/см³ и, следовательно, повышает пористость на 5%. Так как жидкая смесь способна самоуплотняться, пористость ее изменяется по высоте стержня или формы. Так, разница в плотности нижних и верхних слоев смеси на высоте 1000 мм, составляет 6—7%. После кантовки залитого смесью стержневого ящика верхняя часть стержня по заливке смесью с более высокой пористостью оказывается в нижней части отливки и подвержена повышенному ферростатическому давлению, что может вызвать дополнительные трудности в получении чистой поверхности. С учетом всех этих обстоятельств следует избегать излишне большой текучести и длительного перемешивания смеси. Для лучшего заполнения смесью оснастки целесообразно применять ЖСС с умеренной, а то и пониженной

текучестью в сочетании с механическим воздействием на смесь, например, вибрацией.

Применение мелкозернистых песков в составе ЖСС значительно улучшает чистоту поверхности отливок, в то время как, по данным работы [10], введение в жидкую смесь мелкозернистых материалов, таких, как маршаллит, циркон и др., увеличивает пористость и ухудшает чистоту поверхности.

Стержни и формы из ЖСС для стального литья окрашивают самовысыхающими или водными красками на основе высокоогнеупорных наполнителей (циркона, корунда, рутила и др.), а для чугунного литья — графитовыми, графито-коксowymi или тальковыми противопригарными красками.

Тонкостенные стальные отливки небольшой массы (примерно до 500 кг) с чистой поверхностью можно получать в формах из ЖСС на жидком стекле без окраски. По тем же данным известные составы самовысыхающих красок на органических связующих с упомянутыми наполнителями способны предотвратить пригар на сравнительно небольших по массе и толщине стенок отливках: стальных — со стенками толщиной до 50 мм и чугунных — до 100 мм. Разработанные в последнее время самовысыхающие краски на кремнийорганической смоле К-9 и КМ-9К значительно расширяют эти возможности.

Применяя водные противопригарные краски, можно получать толстостенные и массивные отливки; толщина стенок стальных отливок может достигать 120—150 мм, а чугунных 300 мм.

Применение жидких смесей при изготовлении крупных стальных и чугунных отливок со стенками толщиной больше указанной, за редким исключением, не обеспечивает получения достаточно хорошего качества поверхности и необходимой размерной точности.

Обычно наиболее опасными, в смысле образования пригара, участками отливки являются так называемые тепловые узлы. При использовании ЖСС трудности борьбы с пригаром в этих местах еще больше возрастают. Поэтому участки стержней и форм из ЖСС, выполняющие тепловые узлы отливок, рекомендуется покрывать проникающими противопригарными красками, разработанными в ЦНИИТмаше, с последующим нанесением обычной покровной краски. Проникающие краски готовят на основе тонкодисперсных огнеупорных материалов, измельченных до размера частиц 10—20 мкм.

Размерная точность отливок

Длительной производственной практикой установлено, что при изготовлении с применением ЖСС отливок средней массы при относительно небольшой толщине стенок их размерная точность повышается. Поскольку затвердевание жидкой смеси происходит непосредственно в стержневом ящике или на модели, то нет необ-

ходимости в расталкивании формы при извлечении модели, исключается деформация стержней и форм из-за их осадки, транспортировки и длительной тепловой сушки. При изготовлении тонкостенных отливок больших габаритных размеров устраняется коробление.

При производстве изложниц традиционными способами наблюдается волнистость стенок отливок, вызванная неравномерным уплотнением песчано-глинистой смеси. Применение ЖСС позволяет получить равномерную плотность по всей высоте формы и стержня, поэтому отмеченные дефекты на отливках изложниц, полученных этим способом, не встречаются. На эту особенность жидких смесей указывает, в частности, английская фирма, применяющаяся ЖСС по советской лицензии. Фирма отмечает [87], что наиболее примечательной особенностью отливок, полученных с применением ЖСС, является их точность. По данным предприятия, внедрившего жидкие смеси с синтетической смолой на алюминиевом литье, качество поверхности и точность отливок значительно повысились и приближаются к качеству и точности отливок, получаемых в оболочковых формах и по выплавляемым моделям; брак отливок по короблению, засорам и ужиминам снизился.

В то же время при изготовлении в формах и стержнях из ЖСС крупных стальных и чугунных отливок часто отмечается увеличение массы литых изделий и нарушение их размерной точности.

Работами, выполненными в ЦНИИТмаш В. С. Андриановым и И. В. Валисовским, а в Харьковском политехническом институте В. И. Ковалевым и И. В. Рыжковым, было показано, что увеличение массы отливок вызвано деформацией ЖСС при высоких температурах. Кривая деформации ЖСС на жидком стекле при нагреве под нагрузкой, по данным первых двух авторов, приведена на рис. 106. В области температур 600—700° С наблюдается значительная усадка смеси. После стабилизации деформации в интервале 700—900° С вследствие образования новых соединений, при нагреве до температур выше 900° С отмечается дальнейшее увеличение усадки под нагрузкой из-за превращения и расплавления продуктов реакции. Повышенная деформация жидких смесей объясняется особенностями их структуры — более высокой, чем у обычных уплотняемых смесей, пористостью.

Исследованиями В. С. Андрианова и И. В. Валисовского установлено, что существенное влияние на деформацию ЖСС оказывает исходная пористость смеси и металлостатическое давление. Так, при изменении первоначальной пористости смеси с 44 до 57% усадка нагруженного образца в области 600—700° С возрастает с 1 до 23%, а изменение внешней нагрузки в пределах от 0,1 до 1,5 кгс/см² увеличивает усадку при тех же температурах с 1 до 13%. В процессе исследований зафиксировано также увеличение толщины стенок отливок, изготовленных в формах из ЖСС. Те же исследователи на основе результатов лабораторных

и производственных исследований пришли к следующим важным выводам. При производстве отливок массой до 5 т, высотой до 1000 мм и толщиной до 25 мм для стали (и 35 мм для чугуна) нет необходимости применять специальные меры для учета деформации форм из ЖСС. Отмечающиеся при этом отклонения по размерам отливок находятся в пределах, допускаемых ГОСТ 2009—55.

Если деформация формы превышает допустимые значения, авторы рекомендуют вводить в жидкую смесь ряд добавок, устраняющих или сокращающих деформацию смеси. Из числа таких добавок лучшими являются: кремнефтористый натрий в количестве 0,5% от массы смеси, полностью исключая деформацию в интервале 600—700° С, глиноземсодержащие материалы (боксит, корунд) в количестве 3%, уменьшающие деформацию на 50—55% по сравнению с исходной смесью.

Особенно эффективным средством борьбы с деформацией ЖСС является применение проникающих красок и растворов термостойких материалов (смола К-9, КМ-9К, этилсиликата) для пропитки поверхностного слоя формы или стержня. Проникающие краски, снижая пористость смеси, резко уменьшают ее деформацию при нагреве. С помощью проникающих красок и термостойких кремнийорганических смол деформацию жидкой смеси можно снизить до уровня деформации уплотненной смеси, т. е. до обычных значений. Действенность некоторых из перечисленных рекомендаций по снижению деформации смеси иллюстрируется данными рис. 138 и 139, полученными в работе В. С. Андрианова и И. В. Валисовского.

В случае изготовления с применением ЖСС более крупных и массивных отливок может произойти подутие формы с увеличением толщины стенок отливки. Во избежание увеличения массы отливок необходимо осуществлять корректировку моделей.

П. И. Побежимовым и В. Н. Ромашкиным проведена работа и даны соответствующие рекомендации по определению размеров моделей отливок изложниц при изготовлении их с применением ЖСС, обеспечивающих получение необходимой размерной точности. Для определения коэффициента усадки ими предложены расчетные формулы:

для внутренних размеров модели

$$\epsilon_{y.n} = \epsilon + 0,01 \frac{L}{A_B};$$

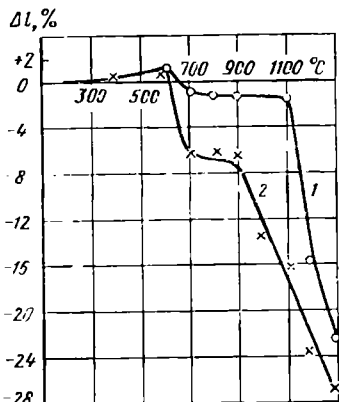


Рис. 138. Влияние добавки корунда на деформацию жидких смесей:

1 — смесь с 3% корунда ($S_{уд} = 10\ 000\ \text{см}^2/\text{г}$); 2 — смесь без корунда

для наружных размеров модели

$$\epsilon_{y. n} = \epsilon - 0,01 \frac{L}{A_{н}},$$

где $\epsilon_{y. n}$ — коэффициент усадки, учитывающий усадку металла и подутие формы; ϵ — относительная линейная усадка отливки; L — толщина стенки отливки; $A_{в}$ и $A_{н}$ — внутренние и наружные размеры изложницы в поперечном сечении.

Значение ϵ зависит от свойств чугуна, конструкции изложницы и технологии изготовления отливки. На разных заводах величина ϵ колеблется в пределах 0,006—0,010.

Для приближенных расчетов приняты средние значения величин $\epsilon = 0,008$ и $L : A_{в} = L : A_{н} \approx 0,3$. Тогда для внутренних размеров

$$\epsilon_{y. в} = 0,008 + 0,01 \cdot 0,3 = 0,011;$$

для наружных размеров

$$\epsilon_{y. н} = 0,008 - 0,01 \cdot 0,3 = 0,005.$$

Таким образом, при изготовлении моделей для получения форм из ЖСС рекомендуется принимать усадку по внутренним размерам $\sim 1,1\%$, по наружным размерам $\sim 0,5\%$.

Путем сравнения фактических толщин стенок изложниц с толщинами стенок моделей применительно к отливкам массой от 15 до 25 т упомянутыми авторами было установлено, что подутие формы из ЖСС практически не зависит от величины ферростатического напора, а величина подутия значительно меньше отклонений по толщине стенок (± 10 мм), допускаемых техническими условиями.

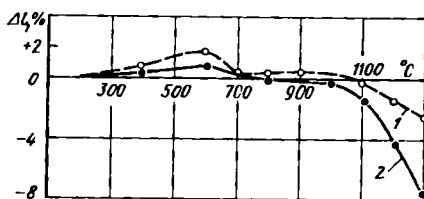


Рис. 139. Деформация образцов жидких смесей, пропитанных корундовой спиртовой краской различной плотности:

1 — 1,3 г/см³; 2 — 1,1 г/см³

На Днепропетровском заводе металлургического оборудования при переводе отливок доменных чаш емкостью 11 м³ на новую технологию с применением ЖСС [29] отмечалось превышение массы по чертежу (13,63 т) на 520—570 кг. С одной стороны, это было вызвано изменением способа окраски форм:

вместо нанесения хромистой пасты толщиной 3—5 мм форму из жидкой смеси стали покрывать краской, слой которой не превышал 1 мм; с другой стороны, увеличение массы явилось следствием частичной деформации смеси при высоких температурах. После корректировки модельной оснастки масса отливки соответствовала чертежной.

Деформация ЖСС зависит также от природы связующего. Из известных разновидностей ЖСС максимальную деформацию имеют смеси на основе жидкого стекла, минимальную — смеси на фосфатном связующем; жидкие цементные смеси и смеси на основе СДБ с алюминатным отвердителем по величине деформации занимают промежуточное положение.

Деформация ЖСС под воздействием ферростатического давления, помимо снижения размерной точности, может привести к возникновению на чугунных отливках, особенно на отливках из высокопрочного чугуна, усадочных раковин или утяжин. Для их устранения иногда приходится прибегать к установке на отливках питающих выпоров или даже небольших прибылей.

Помимо снижения размерной точности деформация ЖСС под воздействием ферростатического давления может привести к нарушению слоя противпригарного покрытия и ухудшению качества поверхности отливок.

Дефекты отливок, встречающиеся при применении ЖСС

Горячие трещины. Многолетней производственной практикой применения ЖСС установлено, что хорошая податливость смесей позволяет полностью предупредить образование горячих трещин на стальных отливках. Из заводского опыта известно много случаев, когда склонные к образованию горячих трещин тонкостенные стальные отливки не удавалось получить годными до тех пор, пока не стали применять жидкие смеси. Характерным примером может служить тонкостенная отливка тройника из специальной стали массой 400 кг с толщиной стенок 20—25 мм (ДЗМО). Изготовление стержней из всех известных на заводе стержневых смесей приводило к образованию на отливках тройников горячих трещин. Последние были устранены только после того, как для изготовления стержней стали применять жидкие смеси. По данным этого завода [52], после освоения жидких смесей количество дефектов фасонного стального литья по трещинам снизилось на 30%.

Газовые раковины. При соблюдении технологии и высокой газопроницаемости с применением ЖСС без тепловой подсушки снижается брак и количество дефектов по газовым раковинам, в то время как при нарушении технологии и при низкой, а то и нулевой газопроницаемости ЖСС дефекты и брак по газовым раковинам могут резко возрасти. Опасаясь этого (а часто просто для перестраховки) некоторые заводы идут по пути тепловой подсушки или сравнительно длительной сушки стержней из ЖСС (в течение 4—5, а то и больше). О возможности изготовления с применением ЖСС отливок ответственного назначения хорошего качества из различных видов сплавов без тепловой подсушки или сушки стержней и форм (кроме подсушки водных красок) свидетельствует длитель-

ная практика работы ряда заводов СССР и зарубежных фирм.

Ужимины, песочные раковины, неметаллические включения. Повышенная пористость смеси и однородная плотность стержней и форм из ЖСС исключают также образование ужимин, обычно часто встречающихся на чугунном литье.

При использовании ЖСС редко обнаруживаются на отливках песочные раковины или засоры, кроме тех случаев, когда из-за нарушения рецептуры или применения некондиционных материалов смесь имеет низкую прочность и повышенную осыпаемость. Соприкасаясь с жидким металлом смесь слегка ошлаковывается и довольно стойко сопротивляется эрозионному воздействию металла. Именно этим можно объяснить успешное использование ЖСС на жидком стекле для изготовления литниковых чаш и даже футеровки ковшей для разливки металла.

Жидкие смеси способствуют также снижению неметаллических включений в отливках.

К специфическим дефектам, иногда встречающимся на отливках изложниц, изготовленных с применением жидких смесей, следует отнести ужимины или плены, возникающие из-за недостаточно прочного сцепления относительно толстого слоя коксографитовой краски с поверхностью стержня из ЖСС [59]. Как показали исследования, прочность связи красочного слоя со смесью и образование ужимин зависят прежде всего от способа нанесения противопожарных покрытий и режимов их сушки. По экспериментальным данным, ужимины не возникают, если прочность сцепления краски с ЖСС составляет более $0,13 \text{ кгс/см}^2$. Образования такого рода ужимин или плен можно полностью избежать, изменяя способ окрашивания стержней и применяя промежуточные покрытия перед нанесением краски (например, раствор жидкого стекла или СДБ), резко повышающие прочность ее сцепления со смесью.

Условия охлаждения и формирования отливок в формах из ЖСС

Специфической особенностью ЖСС является повышенная пористость из-за большого воздухововлечения при их приготовлении. Так, объемная масса ЖСС после затвердевания колеблется в пределах $1,30\text{—}1,45 \text{ г/см}^3$, в то время как объемная масса уплотненных песчано-глинистых смесей составляет $1,62\text{—}1,70 \text{ г/см}^3$. Вследствие этого теплофизические свойства песчано-глинистых и жидких самотвердеющих смесей различны и, следовательно, переход от традиционной формовки к технологии ЖСС может изменить скорость охлаждения отливки и условия кристаллизации сплава.

По данным И. Б. Куманина [33], коэффициент теплоаккумулирующей способности b_{ϕ} песчано-глинистых смесей в зависимости от величины пористости находится в пределах $22\text{—}25 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}^{1/2} \cdot ^\circ\text{C})$, а по данным работы [49] он колеблется от $23,6$ до $25,4 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}^{1/2} \cdot ^\circ\text{C})$.

В. Н. Ромашкин [60] исследовал (для условий охлаждения чугуна) теплофизические свойства ЖСС, состоящей (мас. ч.) из 95 Люберецкого песка, 5 феррохромового шлака, 6,0—6,2 жидкого стекла, 0,1 ДС-РАС и 1,8—1,9 воды. По его данным, $b_{\phi} = 20 \div \div 22$ ккал/(м²·ч^{1/2}·°С), $a = 0,0015 \div 0,0017$ м²/ч, $\lambda = 0,8 \div \div 0,9$ ккал/(м·ч·°С). В той же работе [60] определялась продолжительность полного затвердевания металла в изложницах массой от 3,4 до 12 т, изготовленных с применением ПГС и ЖСС (табл. 51).

Из анализа полученных данных видно, что по крайней мере для условий изготовления изложниц разница в продолжительности затвердевания отливок в формах из песчано-глинистых смесей и ЖСС незначительна и что вряд ли ЖСС могут оказать влияние на структуру металла и на их стойкость. Это и подтверждается опытом Орско-Халиловского металлургического комбината и «Запорожстали», применяющих ЖСС при производстве изложниц.

По данным уже упоминавшейся работы [49], разница между теплофизическими свойствами песчано-глинистых смесей и ЖСС более существенна: у ЖСС они примерно в 1,3 раза ниже, чем у песчано-глинистых смесей.

Длительная практика применения ЖСС на Коломенском заводе тяжелых станков показала [49], что номограммы для определения времени выдержки крупных станочных отливок в формах из песчано-глинистых смесей неприемлемы для форм из ЖСС. Новая номограмма была построена путем обобщения данных по охлаждению в формах около 70 станочных отливок массой от 3 до 70 т. За эталонную принята номограмма для условий изготовления отливок полностью с применением песчано-глинистых смесей.

Для определения выдержки отливок, полученных частично или полностью по ЖСС, рекомендуется найденное по эталонной номограмме время выдержки умножить на следующие коэффициенты: для отливок, изготовленных полностью по ЖСС, на 1,46; для случая, если форма из песчано-глинистой смеси, а стержни из ЖСС — на 1,34.

Те же авторы отмечают, что теплофизические свойства ЖСС влияют на условия кристаллизации, образования усадочных раковин и усадочной пористости.

2. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЖСС В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Широкое распространение новой литейной технологии в производстве и накопленный производственный опыт ее применения в различных отраслях машиностроения дают возможность не

Таблица 51. Продолжительность (ч) затвердевания отливок изложниц

| Масса изложницы, т | С применением ПГС | С применением ЖСС |
|--------------------|-------------------|-------------------|
| 3,4 | 2,0 | 2,24 |
| 8,5 | 3,2 | 3,3 |
| 12,0 | 3,1 | 3,3 |

только оценить важные преимущества процесса, но и наметить основные направления его дальнейшего развития и совершенствования. Главными из этих направлений, на наш взгляд, являются следующие.

1. Разработка широкой номенклатуры новых составов жидких смесей, отвечающих требованиям различного характера и условий производства.

Особое внимание должно быть уделено: а) разработке смесей на основе органических связующих материалов, обеспечивающих легкую выбиваемость смесей из отливок; б) синтезу специальных высокоэффективных и стабильных по свойствам отвердителей для различных видов связующих материалов;

в) синтезу специальных, предназначенных для приготовления жидких смесей поверхностно-активных веществ, обеспечивающих смесям высокие технологические свойства (текучесть, живучесть, газопроницаемость и пр.).

Следует отметить, что описанные в настоящей работе и другие известные составы ЖСС в определенной мере удовлетворяют ряду перечисленных требований, однако имеющиеся в этом направлении возможности еще далеко не исчерпаны.

2. Решение вопросов экономичной переработки отработанных смесей с целью их повторного использования.

3. Дальнейшее развитие работ по широкому использованию жидких смесей для изготовления форм. Исследования в этой части целесообразно вести в двух направлениях: значительно снижать стоимость смеси и разрабатывать технологические приемы изготовления форм с пониженным расходом жидкой смеси.

4. Разработка составов ЖСС и процессов на их основе, отвечающих требованиям крупносерийного и массового производства и, следовательно, обеспечивающих короткий цикл изготовления стержней и форм (исчисляемый несколькими минутами).

5. Разработка высокоэффективных противопригарных покрытий для стального и чугунного литья, позволяющих полностью отказаться от тепловой подсушки стержней и форм и обеспечивающих высокое качество поверхности отливок различной массы и сложности.

6. Создание высокопроизводительных автоматизированных смесителей непрерывного действия с обратной связью, позволяющих регулировать свойства жидкой смеси в процессе ее приготовления.

7. Дальнейшая комплексная механизация и автоматизация процессов изготовления из жидких смесей стержней и форм и перевод их на поточные методы в условиях единичного и мелкосерийного производства.

Успешное решение перечисленных задач поможет значительно расширить области применения жидких смесей, еще больше повысить эффективность процесса, а также даст возможность коренным образом изменить условия труда и повысить культуру производства в стержневых и формовочных отделениях литейных цехов.

3. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРЕИМУЩЕСТВА НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

По расчетным данным заводов, при использовании ЖСС на основе жидкого стекла и феррохромового шлака или нефелинового шлака снижение себестоимости 1 т литья составляет от 4 до 10 руб. Указанное снижение себестоимости получено заводами в основном от внедрения технологии при производстве стержней за счет снижения трудоемкости их изготовления, сокращения цикла сушки стержней (подсушка красок), увеличения срока службы стержневых ящиков и пр.

В табл. 52 показано изменение статей себестоимости изготовления 1 т литья, рассчитанных по данным работы [21] при замене известных процессов новым — с применением ЖСС. Следовательно, снижение себестоимости 1 т литья при внедрении ЖСС вместо CO_2 -процесса составит 6,97 руб.; при замене смесей на СБ — 5,96 руб. При этом следует иметь в виду, что в табл. 52 не учтены другие возможные статьи экономии (повышение точности отливок, снижение брака литья, увеличение выпуска на существующих производственных площадях и т. п.).

При использовании ЖСС резко снижается трудоемкость формовки, что может быть подтверждено примером изготовления чаши шлаковоза емкостью 11 м³ [48], приведенным в табл. 53.

По данным нашего английского лицензиата при изготовлении с применением ЖСС чугунной отливки ковша массой 11 т стои-

Т а б л и ц а 52. Изменение статей себестоимости изготовления 1 т литья при внедрении ЖСС

| Изменяющиеся статьи себестоимости | Смеси на СБ | Смеси для CO_2 -процесса | ЖСС | Удорожание (+), экономия (-) применения ЖСС по сравнению | |
|-----------------------------------|--------------|-----------------------------------|--------------|--|---------------------------------------|
| | | | | со смесью на СБ | со смесью для CO_2 -процесса |
| Компоненты стержневой смеси | 4,10 | 6,53 | 5,55 | +1,45 | -0,98 |
| Приготовление смеси | 1,62 | 1,62 | 1,53 | -0,09 | -0,09 |
| Изготовление стержней | 3,54 | 3,54 | 1,37 | -2,17 | -1,67 |
| Каркасы | 3,60 | 2,60 | 1,61 | -1,99 | -0,99 |
| Сушка стержней | 1,83 | 1,91 | 0,35 | -1,48 | -1,56 |
| Амортизация стержневых ящиков | 4,96 | 4,96 | 3,28 | -1,68 | -1,68 |
| Итого | 19,65 | 20,66 | 13,69 | -5,96 | -6,97 |

мость затрат труда на формовочные работы снизилась на 60%, а на обрубку и очистку отливки — на 50%.

Сравнение себестоимости изготовления форм из ЖСС для фасонных отливок с существующей (старой) технологией показало, что при замене новым процессом ручной формовки себестоимость 1 т литья может быть снижена на 15 руб., а при замене машинной формовки — на 11,2 руб.

По расчетным данным Гипромеза, при строительстве цеха изложниц мощностью 30 тыс. т отливок в год, базирующегося на использовании ЖСС, по сравнению со строительством цеха такой же мощности, применяющего обычный процесс, можно получить следующие преимущества: снижение капитальных затрат на 1 т литья на 22%; уменьшение массы оборудования на 35%; сокращение производственных площадей на 33%; уменьшение численности рабочих-формовщиков и земледелов на 21%; снижение затрат на изготовление форм и стержней с окрашиванием и подсушкой на 27%.

Т а б л и ц а 53. Трудоемкость изготовления чаши шлаковоза

| Операции | Трудоемкость изготовления, ч, по технологии | |
|--|---|-----------|
| | старой | новой |
| Подача смеси и уплотнение наружной части формы | 23 | 4 |
| Отделка наружной части формы | 19 | 5,5 |
| Подача смеси и уплотнение внутренней части формы | 11 | 2 |
| Отделка внутренней части формы | 9 | 2 |
| Сборка формы | 18,5 | 18,5 |
| Итого | 80,5 | 32 |

Основные технико-экономические показатели применения нового технологического процесса, помимо тех, которые были отмечены выше, следующие.

Трудоемкость изготовления форм и стержней снижается в 3—5 раз. Производительность труда на стержневых и формовочных участках повышается в 2—3 раза.

Выпуск литья на существующих стержневых и формовочных площадях может быть увеличен на 20—30%.

После введения в эксплуатацию комплексно-механизированной поточ-

ной линии изготовления стержней из ЖСС для чугунного литья производительностью 10 000 т/год были достигнуты следующие технико-экономические показатели:

1) увеличился годовой выпуск литья цехом до 10 000 т вместо 8000 т производившегося ранее;

2) полностью исключена наиболее трудоемкая операция изготовления стержней — ручное уплотнение смеси трамбовками;

3) число стерженщиков, каркасников и сушильщиков сократилось с 41 до 24 чел.;

4) повысилась точность литья, снизился брак отливок по ужи-минам и вскипам.

Одним из весьма важных преимуществ новой технологии является возможность значительного повышения выпуска литья на существующих производственных площадях без привлечения дополнительной рабочей силы, в которой литейные цеха постоянно ощущают острый дефицит.

Формовочные и стержневые работы всегда выполнялись рабочими высокой квалификации. С переходом на жидкие самотвердеющие смеси из-за простоты изготовления стержней и форм на этих работах можно использовать малоквалифицированных рабочих.

4. САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ТРУДА ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ЖСС

Исследования, проведенные ВЦНИИОТ по изучению запыленности и газовой загрязненности воздушной среды, параметров шума и других производственных факторов при изготовлении стержней и форм из ЖСС [51], показали, что при работе с жидкими смесями полностью устраняются такие неблагоприятные производственные факторы, как шум, вибрация, пылеобразование, газовыделение, характерные для традиционных методов получения стержней и форм. В то же время отмечается, что на вспомогательных операциях — при разгрузке, просеивании, транспортировке шлака, дозировании и перемешивании компонентов при несоблюдении некоторых санитарно-гигиенических требований возможно запыление и загрязнение воздушной среды. Поэтому просеивание пылящих материалов необходимо осуществлять механизированным способом; при их транспортировке следует применять устройства для местной вытяжной вентиляции; места загрузки и выгрузки материалов в дозаторы и из дозаторов в смеситель должны закрываться кожухом с отсосом воздуха.

Присутствие в составе феррохромового шлака незначительных количеств соединений хрома может вызвать раздражение кожи у лиц, обладающих повышенной чувствительностью кожного покрова. По тем же данным, в поступающей в воздушную среду пыли феррохромового шлака содержание шестивалентного хрома не превышало предельно допустимых концентраций. Следует отметить, что в нефелиновом шламе соединения хрома полностью отсутствуют.

Газовыделения при заливке форм и стержней из ЖСС металлом ниже, чем при заливке обычных форм. Поэтому в литейных цехах, применяющих ЖСС, на участках заливки обычная вентиляция вполне достаточна и в создании дополнительного воздухообмена надобности нет.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Зависимость пенообразующей способности V_0/V , устойчивости пены V_{30}/V_0 и поверхностного натяжения σ от концентрации ПАВ (рис. I—XIV)

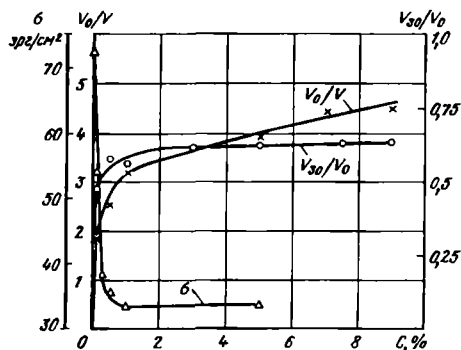


Рис. I. Раствор «Прогресс» в жидком стекле

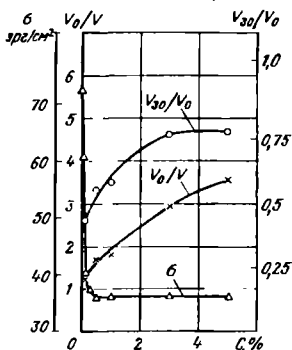


Рис. II. Раствор мылафта в жидком стекле

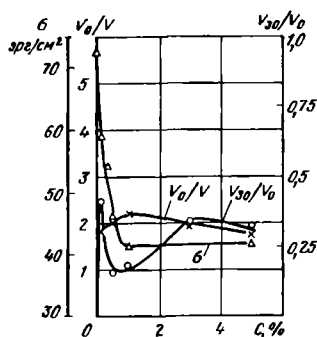


Рис. III. Раствор катапина К в жидком стекле

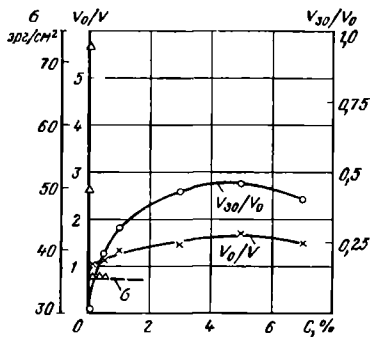


Рис. IV. Раствор альфапол-8 в жидком стекле

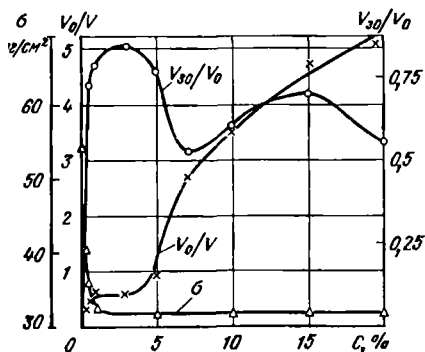


Рис. V. Раствор «Прогресс» в СДБ

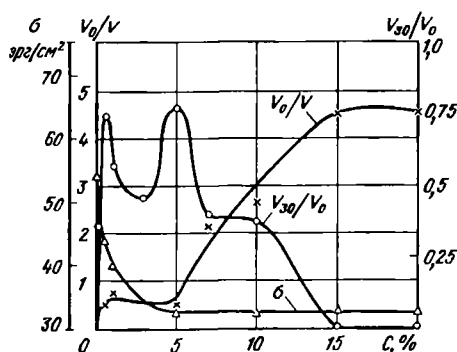


Рис. VI. Раствор ДС-РАС в СДБ

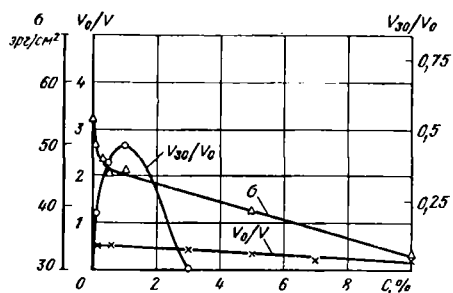


Рис. VII. Раствор контакта Петрова (кересиновый) в СДБ

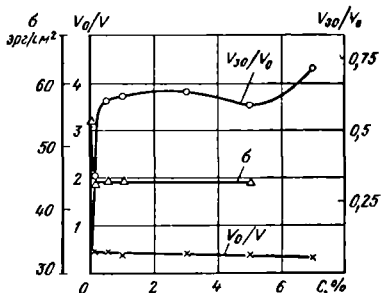


Рис. VIII. Раствор мылонафта в СДБ

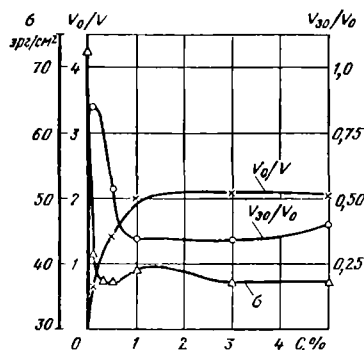


Рис. IX. Раствор сульфоната в мочевиноформальдегидной смоле (УКС)

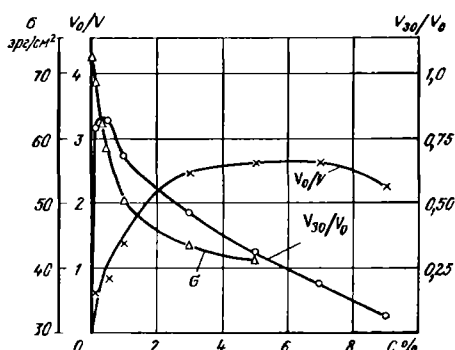


Рис. X. Раствор ДС-РАС в мочевиноформальдегидной смоле (УКС)

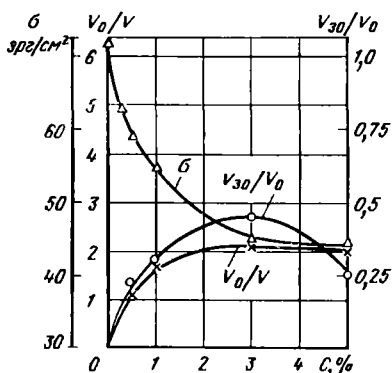


Рис. XI. Раствор контакта Петрова (газойлевый) в мочевиноформальдегидной смоле (УКС)

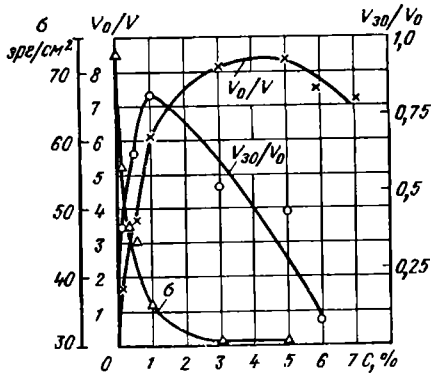


Рис. XII. Водный раствор ДС-РАС

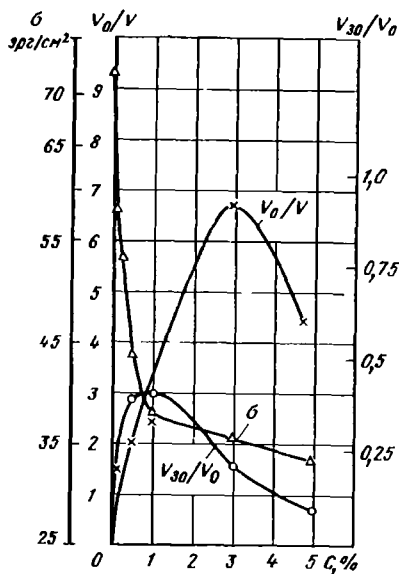


Рис. XIII. Водный раствор контакта Петрова (керосинового)

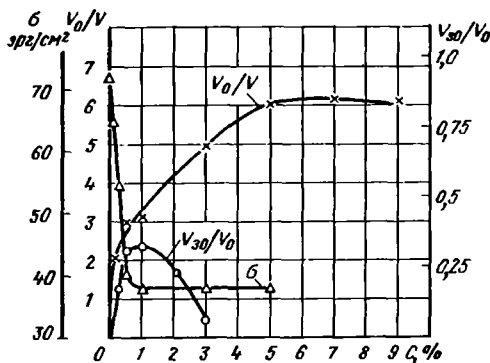
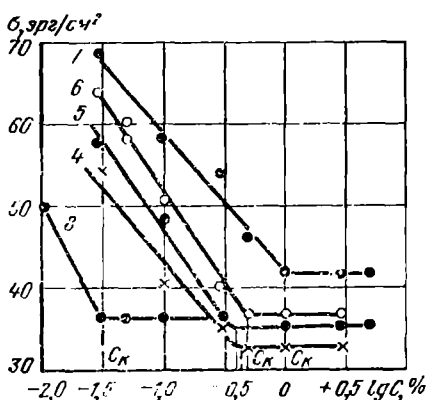
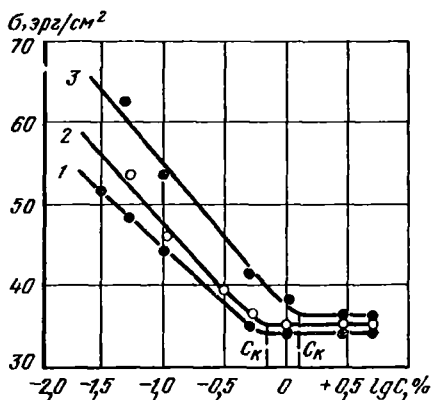


Рис. XIV. Водный раствор катапина К

Рис. XV. Определение $Ск_1$ по кривым зависимости $\sigma = f(\lg c)$ для различных ПАВ в растворах жидкого стекла: 1 — сульфонат; 2 — ДС-РАС; 3 — сульфиол НП-3; 4 — синтанол ДТ-7; 5 — мылонафт; 6 — КП(к) и КП(г); 7 — катапин К; 8 — Альфапол-8



Т а б л и ц а 1. Свойства ПАВ в растворах жидкого стекла ($\rho = 1,30$) и в составах ЖСС
 СВОЙСТВА ПАВ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРАХ

| Наименование ПАВ | $\sigma_{пл.}$, эрг/см* | $-\frac{d\sigma}{dc}$, эрг/(см ² ·%) | $\frac{V_0}{V}$ (max) | $\frac{V_{50}}{V_0}$ (max) | При рабочей концентрации | | | | (ККМ), | | Оценка ПАВ по результатам испытаний в ЖСС (5-балльная система) | |
|---------------------------------------|-----------------------------|---|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|--|----------------------|--|--------|------|--|------------------------------|
| | | | | | $\frac{V_0}{V}$ | теку- честь сме- си **, мм | $\frac{V_{50}}{V_0}$ | устой- чивость пенн в смеси, мин | % | г/л | | по ком- плексу свойств |
| Аниоактивные | | | | | | | | | | | | |
| 1. Сульфонат | 34,56 | 228,0 | 2,1 | 0,63 | 1,9 | 80 | 0,57 | >15 | 0,70 | 9,1 | 2 | 1 |
| 2. «Прогресс» | 31,32 | 265,6 | 4,0 | 0,62 | 3,6 | 115 | 0,62 | >10 | 0,70 | 9,1 | 4 | 2 |
| 3. ДС-РАС | 35,64 | 281,6 | 5,3 | 0,82 | 5,3 | 140 | 0,82 | >16 | 0,70 | 9,1 | 5 | 4 |
| 4. Сульфонат НП-3 | 36,11 | 181,2 | 2,7 | 0,60 | 2,1 | 130 | 0,67 | >12 | 1,41 | 18,4 | 3 | 2 |
| 5. Контакт Петрова (ке- росиновый) | 36,7 | 282,6 | 4,3 | 0,45 | 4,0 | 95 | 0,03 | >6 | 0,50 | 6,5 | 5 | 5 |
| 6. Мылонафт | 35,0 | 324,4 | 3,6 | 0,77 | 2,9 | 150 | 0,77 | >21 | 0,37 | 4,8 | 2 | 1 |
| Катиоактивные | | | | | | | | | | | | |
| 7. Каталин К | 41,5 | 195,4 | 2,2 | 0,35 | 2,0 | 0 | 0,32 | 0 | 1,0 | 13,0 | Смеси не текут | |
| Неионогенные | | | | | | | | | | | | |
| 8. Альфапол-8 * | 36,2 | 120,8 | 1,6 | 0,45 | 1,5 | 45 | 0,43 | >10 | 0,03 | 0,39 | 2 | 1 |
| 9. Синтанол ДТ-7 * | 32,5 | 748,8 | 1,6 | 0,34 | 1,6 | 50 | 0,34 | >13 | 0,4 | 5,2 | 3 | 3 |

* Полностью не растворяются.
 ** Глубина погружения дюжа.

26 Таблица 11. Свойства ПАВ в растворах сульфитно-дрожжевой бражки ($\rho = 1,16$) и в составах ЖСС

| Наименование ПАВ | $\sigma_{пл}$, эрг/см ² | $-\frac{d\sigma}{dc}$, эрг/(см ² ·%) | $\frac{V_0}{V}$ (тах) | $\frac{V_{30}}{V_0}$ (тах) | При рабочей концентрации | | | | (ККМ) ₁ | | Оценка ПАВ по результатам испытаний в ЖСС (5-балльная система) | | |
|---------------------------------------|--|---|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------------|----------------------|--|--------------------|------|--|------------------------------|--------------------------------|
| | | | | | $\frac{V_0}{V}$ | теку- честь смеси, мм | $\frac{V_{30}}{V_0}$ | устойчи- вость пены в'смеся, мин | % | г/л | | по ком- плексу свойств | по газо- проницае- мости |
| | | | | | | | | | | | | | |
| Анионактивные | | | | | | | | | | | | | |
| 1. «Прогресс» | 31,7 | 36,2 | 6,0 | 0,84 | 2,8 | 88 | 0,53 | 12 | 1,0 | 11,6 | 5 | 5 | |
| 2. ДС-РАС | 34,5 | 20,6 | 4,6 | 0,77 | 2,1 | 62 | 0,38 | 10 | 3,16 | 36,6 | 5 | 5 | |
| 3. Сульфокол НП-3 | 31,9 | 27,6 | 2,70 | 0,65 | 2,60 | 70 | 0,62 | 12 | 3,2 | 37,0 | 4 | 4 | |
| 4. Контакт Петрова (ке- росиновый) | 31,7 | 16,8 | 0,5 | 0,44 | 0,3 | 0 | 0 | 0 | 10,0 | 116 | Смеси не текут | — | |
| 5. Мылонафт * | 44,5 | 97,3 | 0,45 | 0,73 | 0,3 | 0 | 0,73 | 0 | — | — | То же | — | |
| Катионактивные | | | | | | | | | | | | | |
| 6. Каталин К | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | » | — | |
| Неионогенные | | | | | | | | | | | | | |
| 7. Альфапол-8 | 36,1 | 32,7 | 1,6 | 0,85 | 1,5 | 42 | 0,31 | 9 | 0,5 | 5,8 | 3 | 2 | |
| 8. Синтанол ДТ-7 | 33,7 | 41,0 | 1,6 | 0,91 | 1,6 | 35 | 0,45 | 9 | 0,5 | 5,8 | Плохая теку- честь | — | |

* Полностью в СДБ не растворяется.

Т а б л и ц а III. Свойства ПАВ в растворах мочевиноформальдегидной смолы типа УКС ($\rho = 1,16$) и в составах ЖСС

| Наименование ПАВ | $\sigma_{\text{мин}}$, эрг/см ² | $-\frac{d\sigma}{dc}$ эрг/(см ² ·%) | $\frac{V_0}{V}$ (маж) | $\frac{V_{30}}{V_0}$ (маж) | При рабочей концентрации | | | (ККМ) ₁ | | Оценка ПАВ по результатам испытаний в ЖСС (5-балльная система) | | |
|--|--|---|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------|--|------|--|-------------------|------------------------------|
| | | | | | $\frac{V_0}{V}$ | теку- щество смеси, мм | $\frac{V_{30}}{V}$ | устой- чивость пены в смеси, мин | % | | г/л | по ком- плексу свойств |
| Анионоактивные | | | | | | | | | | | | |
| 1. Сульфонат | 37,4 | 310,4 | 2,1 | 0,85 | 2,1 | 60 | 0,37 | 6 | 0,21 | 2,44 | 4 | 4 |
| 2. «Прогресс» | 45,6 | 73,4 | 3,1 | 0,90 | 1,55 | 42 | 0,72 | 9 | 1,0 | 11,6 | 4 | 3 |
| 3. ДС-РАС | 41,5 | 62,0 | 2,63 | 0,82 | 2,5 | 52 | 0,46 | 8 | 3,0 | 35,0 | 5 | 4 |
| 4. Сульфонат НП-3 | 41,3 | 74,2 | 2,3 | 0,92 | 2,3 | 42 | 0,40 | 7 | >5,0 | >58 | 4 | 4 |
| 5. Контакт Петрова (га- золейный нейтрализо- ванный) | 43,7 | 54,8 | 2,1 | 0,43 | 1,7 | 40 | 0,35 | 7 | >5,0 | >58 | 5 | 5 |
| 6. Мылонафт | 38,0 | 192,4 | 2,2 | 0,56 | 2,1 | 0 | 0,13 | 0 | 1,6 | 18,6 | Смеси не текут | — |
| Катионоактивные | | | | | | | | | | | | |
| 7. Каталин К | 47,1 | 72,5 | 0,83 | 0,64 | 0,7 | 0 | 0,64 | 0 | 2,0 | 23,2 | То же | — |
| Неионогенные | | | | | | | | | | | | |
| 8. Синтанол ДТ-7 | 31,0 | 183,0 | 1,6 | 0,73 | 1,5 | 25 | 0,39 | 3 | 0,5 | 58,0 | » | — |

№ 2
8
Т а б л и ц а IV. Свойства ПАВ в водных растворах и в составах ЖСС на основе цемента

| Наименование ПАВ | σ_{min} , эрг/см ² | $-\frac{d\sigma}{dc}$, эрг/(см ² ·%) | $\frac{V_0}{V}$ (max) | $\frac{V_{30}}{V_0}$ (max) | При рабочей концентрации | | | (ККМ), | | Оценка ПАВ по результатам испытаний в ЖСС (5-балльная система) | | |
|-----------------------|--|---|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------|--|------|---|-------------------|------------------------------|
| | | | | | $\frac{V_0}{V}$ | теку- честь смеси, мм | $\frac{V_{30}}{V}$ | устой- чивость пены в смеси, мин | % | | г/л | по ком- плексу свойств |
| Анионактивные | | | | | | | | | | | | |
| 1. Сульфонат | 28,6 | 170,1 | 7,9 | 0,7 | 7,4 | 45 | 0,65 | 16 | 0,5 | 5,0 | 4 | 5 |
| 2. «Прогресс» | 31,0 | 343,6 | 8,1 | 0,77 | 7,8 | 50 | 0,76 | >27 | 0,30 | 3,0 | 4 | 4 |
| 3. ДС-РАС | 30,4 | 230,2 | 8,3 | 0,8 | 7,8 | 52 | 0,65 | 15 | 2,0 | 20,0 | 5 | 5 |
| 4. Сульфолон НР-3 | 33,3 | 325,6 | 7,4 | 0,79 | 7,0 | 41 | 0,77 | >27 | 0,12 | 1,2 | 3 | 3 |
| 5. Контакт Петрова | 33,3 | 140,6 | 6,6 | 0,41 | 6,3 | 55 | 0,27 | 20 | >5,0 | >50,0 | 5 | 5 |
| 6. Мылонафт | 32,48 | 360,5 | 9,1 | 0,88 | 8,7 | 52 | 0,86 | >25 | 1,7 | 17,0 | 5 | 3 |
| Катионактивные | | | | | | | | | | | | |
| 7. Катапин К | 38,4 | 71,0 | 6,1 | 0,33 | 4,7 | 0 | 0,15 | 0 | 1,0 | 10,0 | Смеси не текут | |
| Немоногенные | | | | | | | | | | | | |
| 8. Альфапол-8 | 33,6 | 369,2 | 6,6 | 0,51 | 4,8 | 32 | 0,44 | 16 | 0,1 | 1,0 | 2 | 2 |
| 9. Синтанол ДТ-7 | 30,4 | 402,0 | 5,4 | 0,77 | 3,9 | 25 | 0,73 | 2,5 | 0,13 | 1,3 | 2 | 2 |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., Госстройиздат, 1959. 288 с.
2. Бабков В. Ф., Гербурт-Гейбович А. В. Основы грунтоведения и механики грунтов. М., Высшая школа, 1964. 366 с.
3. Берг П. П. Качество литейной формы. М., Машиностроение, 1971. 291 с.
4. Берг П. П. Формовочные материалы. М., Машиностроение, 1963. 408 с.
5. Боженко П. И., Родионова В. В. О вяжущих свойствах $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. — Цемент, 1962. № 3, с. 10—12.
6. Борсук П. А., Лясс А. М. Жидкие формовочные смеси. — В кн.: Теория формовки. Труды шестого совещания по теории литейных процессов. М., АН СССР, 1961, с. 175—181.
7. Бутт Ю. М., Беркович Т. М. Вяжущие вещества с поверхностно-активными добавками. М., Промстройиздат, 1953. 248 с.
8. Бутт Ю. М., Рашкович Л. Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. М., Госстройиздат, 1965. 233 с.
9. Валисовский И. В., Андрианов В. С., Чеботарев И. Е. Выбываемость жидких самотвердеющих смесей и пути ее улучшения. — В кн.: Обмен опытом внедрения технологии изготовления литейных стержней и форм из жидких самотвердеющих смесей. М., НИИинформтяжмаш, 1966, с. 276—286.
10. Валисовский И. В., Багров А. А., Андрианов В. С. Методы предотвращения пригара на стальных и чугунных отливках при использовании ЖСС. Труды ЦНИИТмаш. М., 1968, № 79—80, с. 37—49.
11. Ващенко К. И., Дорошенко С. П., Вареник П. А. Текучесть сыпучих и наливных самотвердеющих смесей. — В кн.: Обмен опытом внедрения технологии изготовления литейных стержней и форм из жидких самотвердеющих смесей. М., НИИинформтяжмаш, 1966, с. 3—15.
12. Ващенко К. И., Дорошенко С. П., Кривда В. И. Регулирование процесса твердения наливных самотвердеющих смесей. НИИинформтяжмаш, 1966, с. 31—44.
13. Ващенко К. И., Дорошенко С. П., Вареник П. А. Газопроницаемость наливных самотвердеющих смесей. М., НИИинформтяжмаш, 1966. с. 51—59.
14. Ващенко К. И., Дорошенко С. П., Вареник П. А. Прилипаемость и усадка наливных самотвердеющих смесей. М., НИИинформтяжмаш, 1966, с. 178—192.
15. Влияние предварительной обработки жидкого стекла на технологические свойства смесей/Богдан И. В., Носков Б. А., Пепенко В. Д. и др. — В кн.: Теория формовки. Труды шестого совещания по теории литейных процессов. М., АН СССР, 1961, с. 73—77.
16. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии, М., Химия, 1976, 512 с.
17. Временные международные нормы на методы испытаний жидких самотвердеющих смесей. М., ЦНИИТмаш, 1973, с. 5—11.
18. Выбываемость наливных самотвердеющих смесей/ К. И. Ващенко, С. П. Дорошенко, М. М. Пермякова и др. — В кн.: Обмен опытом внедрения технологии изготовления литейных

- стержней и форм из жидких самотвердеющих смесей. М., НИИИнформтяжмаш, 1966, с. 287—295.
19. Герман А. Л., Колбасова Р. Б. Нефтяные сульфокислоты. М., Химия, 1964. 144 с.
 20. Геммерлинг Г. В., Бобров Б. С. Распадающиеся шлаки как вяжущие автоклавного твердения. — В кн.: *Металлургические шлаки и применение их в строительстве*. М., Госстройиздат, 1962, с. 460—464.
 21. Голосовский С. И. Экономическая эффективность применения жидких самотвердеющих смесей в промышленности СССР. Труды ЦНИИТмаш. М., 1968, № 79—80, с. 117—122.
 22. Гуляев Б. Б., Кривичкий В. С. Технологические свойства формовочных смесей. — В кн.: *Технологические свойства формовочных смесей*/Под ред. Б. Б. Гуляева, М., Наука, 1968, с. 7—15.
 23. Демченко П. А. Коллоидно-химическая классификация ПАВ. — *Маслобойно-жировая промышленность*, 1962, № 7, с. 27—30.
 24. Жуковский С. С., Яковлев Л. В. Новые приборы для исследования свойств жидких самотвердеющих смесей. Труды ЦНИИТмаш. М., № 79—80, с. 5—11.
 25. Жуковский С. С. Исследование реологических свойств жидких самотвердеющих смесей. Труды ЦНИИТмаш. М., 1968, № 75—76, с. 33—40.
 26. Жуковский С. С. Текучесть и уплотнение холоднотвердеющих смесей. — *Литейное производство*, 1977, № 7, с. 18.
 27. Зависимость поверхностно-активных свойств и мощей способности растворов алкилбензолсульфонатов от величины и структуры их алкильной цепи/А. Д. Петров, Г. И. Никитина, Ф. В. Неволин и др. — *Маслобойно-жировая промышленность*, 1958, № 8, с. 23—29.
 28. Исследование взаимодействия феррохромового шлака и жидкого стекла в самотвердеющих смесях/В. А. Денисов, Н. П. Юрченко, В. М. Нестеренко и др. — *Литейное производство*, 1976, № 12, с. 18—20.
 29. Кандлер Н. В., Каменский А. Г. Исследование технологических параметров изготовления чаш шлаковозов с применением жидких самотвердеющих смесей. Труды ЦНИИТмаш. М., 1968, № 79—80, с. 126—134.
 30. Клецкии Г. И., Судариков С. А. Пути совершенствования качества стержней, изготовленных из жидких самотвердеющих смесей. Труды ЦНИИТмаш. М., 1968, № 79—80, с. 104—111.
 31. Коллоидные поверхностно-активные вещества/Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б. и др. Пер. с яп. М., Мир, 1966. 319 с.
 32. Красильников К. Г. О сорбции паров воды на гидросиликатах кальция. — *ДАН СССР*, 1962, т. 143, № 4, с. 911—914; О вычислении удельной поверхности теборморита из параметров его кристаллической решетки и адсорбционных данных. — *ДАН СССР*, 1963, т. 149, № 4, с. 891—893.
 33. Куманин И. Б. Вопросы теории литейных процессов. М., Машиностроение, 1976. 216 с.
 34. Куманин И. Б., Козлов Л. Я., Самсонов В. И. Условия проникновения газов из формы в металл и образование газовых раковин в отливках. — В кн.: *Газы в литом металле*/Под ред. Б. Б. Гуляева. М., Наука, 1964, с. 188—193.
 35. Лейба С. П. О кристаллохимической стабилизации расплавов распадающихся доменных шлаков. — В кн.: *Металлургические шлаки и применение их в строительстве*. М., Госстройиздат, 1962, с. 134—146.
 36. Лясс А. М. Быстротвердеющие формовочные смеси. М., Машиностроение, 1965. 332 с.
 37. Лясс А. М., Борсук П. А., Усубов З. Г. Исследование процесса сухой регенерации отработанных жидких самотвердеющих смесей. Труды ЦНИИТмаш. М., 1968, № 79—80, с. 85—97.
 38. Лясс А. М., Валисовский И. В. Пути улучшения выбиваемости смеси с жидким стеклом. Труды ЦНИИТмаш. М., 1960, № 6, с. 81—95.
 39. Лясс А. М., Краснощекова В. П. Об устранении прилипаемости жидких самотвердеющих смесей к модельной оснастке. Труды ЦНИИТмаш. М., 1968, № 79—80, с. 29—36.

40. Медведев Я. И. Газы в литейной форме. М., Машиностроение, 1965. 240 с.
41. Неволин Ф. В. Химия и технология синтетических моющих средств. М., Пищевая промышленность, 1971. 424 с.
42. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. М.—Л., АН СССР, 1962. 711 с.
43. Носков Б. А., Рыжков И. В., Сыч В. И. Текучесть жидкоподвижных песчано-глинистых смесей. — В кн.: Обмен опытом внедрения технологии изготовления литейных стержней и форм из жидких самотвердеющих смесей. М., НИИинформтяжмаш, 1966, с. 15—23.
44. Оводов А. Г., Лясс А. М., Борсук П. А. Формирование макроструктуры жидкой самотвердеющей смеси и ее влияние на газовое давление в стержне. Труды ЦНИИТмаш. М., 1968, № 79—80, с. 17—28.
45. Онуфриев И. А., Клецкин Г. И., Судариков А. С. Разработка и опыт внедрения технологического процесса изготовления стержней из жидких самотвердеющих смесей. — В кн.: Обмен опытом внедрения технологии изготовления литейных стержней и форм из жидких самотвердеющих смесей. М., НИИинформтяжмаш, 1965, с. 15—23.
46. О поверхностной активности некоторых полукolloидов типа мыл в связи с мицеллообразованием в их водных растворах/З. Н. Маркина, Н. Н. Цикурина, Н. З. Костова и др. — Коллоидный журнал, 1965, т. XXVII, № 2, с. 242—248.
47. Опотно-промышленная установка для сухой регенерации отработанных жидких самотвердеющих смесей/А. Д. Лесин, Л. М. Лейман, Р. В. Локшина и др. Труды ЦНИИТмаш. М., 1968, № 79—80, с. 98—102.
48. Опыт изготовления чаш шлаковоза с применением жидких самотвердеющих смесей/Н. И. Стрельникова, В. О. Яковлев, А. М. Кацман и др. — В кн.: Обмен опытом внедрения технологии изготовления литейных стержней и форм из жидких самотвердеющих смесей. М., НИИинформтяжмаш, 1966, с. 261—263.
49. Особенности технологии крупных станочных отливок при использовании ЖСС/В. С. Дьяконов, Н. Д. Егоркина, С. К. Кантеник и др. — Литейное производство, 1977, № 12, с. 15—16.
50. Пащенко А. А., Сербин В. П., Старчевская Е. А. Вяжущие материалы. Киев, Высшая школа, 1975. 443 с.
51. Плакхин А. С. Гигиена труда при изготовлении форм и стержней из жидких самотвердеющих смесей. Труды ЦНИИТмаш. М., 1968, № 79—80, с. 111—116.
52. Повираев П. Ф. Внедрение жидких самотвердеющих смесей для производства стальных и чугуных отливок на ДЗМО. — В кн.: Обмен опытом внедрения технологии изготовления литейных стержней и форм из жидких самотвердеющих смесей. М., НИИинформтяжмаш, 1965, с. 4—14.
53. Ратинов В. Б., Иванов Ф. М. Химия в строительстве. М., Стройиздат, 1969. 200 с.
54. Ратинов В. Б., Розенберг Т. Н., Смирнова И. А. Механизм действия добавок — ускорителей твердения бетона. — В кн.: Труды международной конференции по проблемам ускорения твердения бетона при изготовлении сборных железобетонных конструкций. М., 1968, с. 107—111.
55. Ребиндер П. А. Поверхностно-активные вещества и их применение. — Химическая наука и промышленность, 1959, т. IV, № 5, с. 554—565.
56. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика. М., Знание, 1958, с. 64.
57. Ребиндер П. А. Пены. — Краткая химическая энциклопедия, 1964, т. III, с. 897—900.
58. Ржаницын Б. А., Соколович В. Е., Ибрагимов М. Н. Однорастворный способ силикатизации с применением кремнефтористоводородной кислоты. — В кн.: Материалы совещания по закреплению и уплотнению грунтов. Тбилиси, 1964, с. 40—43.
59. Ромашкин В. Н., Лясс А. М., Борсук П. А. Исследование условий образования ужимин при использовании жидких самотвердеющих смесей. Труды ЦНИИТмаш. М., 1968, № 79—80, с. 74—80.

60. Ромашкин В. Н. Исследование некоторых факторов, определяющих выбор толщины стенок форм при использовании жидких самотвердеющих смесей. Труды ЦНИИТмаш. М., 1968, № 79—80, с. 66—73.
61. Рояк С. И., Рояк Г. С. Специальные цементы. М., Стройиздат, 1969. 279 с.
62. Рыжиков А. А., Спасский А. Ф. Газовые явления на границе раздела металл—форма. — В кн.: Взаимодействие литейной формы и отливки/Под ред. Б. Б. Гуляева, М., АН СССР, 1962, с. 167—182.
63. Рыжков И. В., Лобанок Н. А. Пути ускорения твердения и повышения прочности текучих самотвердеющих смесей. — В кн.: Обмен опытом внедрения технологии изготовления литейных стержней и форм из жидких самотвердеющих смесей. М., НИИинформтяжмаш, 1966, с. 150—157.
64. Рыжков И. В., Толстой В. С. Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом. Харьков, Высшая школа, 1975. 139 с.
65. Сано С., Киношита К. Технологический процесс изготовления форм из быстротвердеющих цементных смесей. Доклад на 34-м Международном конгрессе литейщиков. Париж, 1967, с. 135—141.
66. Сапотницкий С. А. Использование сульфитных щелоков. М., Лесная промышленность, 1965. 283 с.
67. Сегалова Е. Е., Ребиндер П. А. Современные физико-химические представления о процессах твердения минеральных вяжущих веществ. — Строительные материалы, 1960, № 1, с. 21—26.
68. Сегалова Е. Е., Соловьева Е. С., Ребиндер П. А. Кристаллизационное структурообразование в суспензиях трехкальциевого алюмината. — ДАН СССР, 1957, т. 113, № 1, с. 134—137.
69. Стольников В. В. Воздуховывлекающие добавки в гидротехническом бетоне. М.—Л., Госэнергоиздат, 1953. 168 с.
70. Тараканов О. Г., Дубяга Е. Г. Влияние вязкости на стабильность пены в водных средах. — Коллоидный журнал, 1966, т. XXVIII, № 5, с. 732—734.
71. Таубман А. Б. Физико-химические основы смачивающего и моющего действия поверхностно-активных веществ. — Химическая наука и промышленность. 1959, т. IV, № 5, с. 566—573.
72. Таубман А. Б., Никитина С. А. О мицеллообразовании в растворах поверхностно-активных веществ. — ДАН СССР, т. 135, № 5, 1960, с. 1179—1182.
73. Текучие жидкостеклянные смеси/Б. Н. Тютюнников, Б. А. Носков, И. В. Рыжков и др. — В кн.: Известия вузов. Машиностроение, 1960, № 4, с. 60—63.
74. Технология стекла/И. И. Китайгородский, Н. Н. Качалов, В. В. Варгнн и др. М., Госстройиздат, 1961. 623 с.
75. Тихомиров В. К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. М., Химия, 1975. 263 с.
76. Физико-химические основы гидратационного твердения вяжущих веществ/П. А. Ребиндер, Е. Е. Сегалова, Е. А. Амелина и др. — В кн.: Шестой Международный конгресс по химии цемента. Т. II, Гидратация и твердение цемента. М., Стройиздат, 1976, с. 58—68.
77. Физическая химия силикатов/Под ред. А. А. Пашенко, Киев, Вища школа, 1977. 383 с.
78. Хигерович М. И. Гидрофобный цемент и гидрофобно-пластифицирующие добавки. М., Промстройиздат, 1957. 208 с.
79. Худзиевич Р., Гутовски В. Быстротвердеющие жидкоподвижные цементные смеси. — Литейное производство, 1976, № 1, с. 17—19.
80. Черногоров П. В., Никифоров А. П. О механизме упрочнения самотвердеющих смесей. — Литейное производство, 1965, № 8, с. 28—30.
81. Шварц А., Перри Д. Поверхностно-активные вещества. Пер. с англ. М., ИЛ, 1953. 544 с.
82. Шварц А., Перри Д., Бэрч Д. Поверхностно-активные вещества. Пер. с англ. М., ИЛ, 1960. 555 с.
83. Шелудко А. Коллоидная химия. М., ИЛ, 1960. 332 с.
84. Шергин И. В., Боровский Ю. Ф., Огородов И. К. Природа прочности жидких самотвердеющих смесей. — В кн.: Производство литя с применением жидких самотвердеющих смесей. НИИмаш, М., 1968, с. 69—76.

85. Экспериментальное изучение процесса мокрой регенерации отработанных жидких самотвердеющих смесей/А. М. Лясс, П. А. Борсук, З. Г. Усубов и др. Труды ЦНИИТмаш, М., 1968, № 79—80, с. 103—110.
86. Эйтель В. Физическая химия силикатов. Пер. с англ. М., ИЛ, 1962. 1055 с.
87. Brown J. R. The fluid sand process, its place in modern foundry technology. — Brit. Foundryman, 1970, N 9, p. 273—279.
88. Büttner I., Siepmann H. Zur struktur von gießbaren Formstoffgemischen. — Giessereiforschung, 1972, b. 24, N 2, c. 1—12.
89. Cola G., Sarti S. Nowy proces Formowania w masach cieklych. Prz. odlew., 1973, 23, N 11, p. 362—370.
90. Chatterjee S., Granitzki K. E., Pieper H. Moderne Formstoffe für die Herstellung von Großfußstücken. — Giesserei, 1968, N 4, S. 88—96.
91. Chevriot R., Gonon G., Le Maux G. Sable liquid de procede industriel pour moules a haute resistance. 39-th International Foundry Congress. Philadelphia, 1972, May, s. a. N 13, 12 p.
92. Donald W., Smith D. Use of blast furnace slag cements as hardening agents for silicate—bonded moulding sands. — The Brit Foundryman, 1968, vol. LXI, Part 1, p. 34—40.
93. Granitzki K. Development of a new fluid sand process. World—side technology, 1968, December, p. 53—55.
94. Kantro D., Brunauer S., Weise C. Development of surface in the hydration of calcium silicates. — The Journal of physical chemistry, 1962, vol. 66, N 10, p. 1804—1809.
95. Long chain Alkanesulfonates and Hydroxy-2-Alkanesulfonates: structure and property relations/Weil J. K., Smith F. D., Stirton A. J., e. a. J. Am. Oij. Chem. Soc., 1963, vol. 40, N 10, p. 538—541.
96. Nicholas K., Conacher D. Application of portlang cement as hardening agents of or silicate—bonded moulding sands. — Foundry Trade Journal, 1968, vol. 124, N 2668, p. 115—121.
97. Olszowski T., Maciukiewicz M., Wilkosz B. Niektore zjawiska fizyko—chemiczne w technologii cieklych mas samoutwardzalnych. Pr. Inst. odlew, 1971, 21, N 3, 229—254.
98. Olszowski T., Maciukiewicz M. Technologia Synflo. Prz. odlew. 1972, 22, N 12, p. 433—439.
99. Richards W. Use of wetting agents in the foundry. — Foundry, 1961, vol. 89, № 3, p. 81—83.
100. Ross S. Bubbles and foams—nev general law. ind. Eng. Chem. 1969, vol. 61, N 10, p. 48—57.
101. Skala M., Stepan P., Mojzisek S. Nahrada ferochromove strusky jako vytvrzovadla formovacich samotvrduoucich smesi. Slevarenstvi, 1971, 19, N 5, p. 189—192.
102. Supin—Flo. How to make one—piece complicated cores. — Foundry Trade Journal, 1975, 138, N 3048, p. 619—622.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| Введение | 3 |
| Глава 1. Общие представления о жидких самотвердеющих смесях и их классификация | 6 |
| Глава 2. Методы испытаний жидких самотвердеющих смесей | 16 |
| 1. Испытание свойств исходных компонентов смеси | 17 |
| 2. Испытание свойств ЖСС | 21 |
| Глава 3. Физико-химические процессы, определяющие переход смесей в жидкое состояние и свойства поверхностно-активных веществ в растворах связующих | 27 |
| 1. Свойства ПАВ | 27 |
| 2. Факторы, обуславливающие переход смесей в подвижное состояние | 34 |
| 3. Свойства ПАВ в растворах различных связующих материалов | 42 |
| 4. Адсорбция ПАВ на поверхности твердых фаз в составах ЖСС | 63 |
| 5. Общие представления о механизме формирования текучести жидких смесей | 67 |
| Глава 4. Отвердители для ЖСС и физико-химические процессы самозатвердевания смесей | 72 |
| 1. Самотвердеющие композиции на основе жидкого стекла | 76 |
| 2. Самотвердеющие композиции на основе лигносульфонатов СДБ | 87 |
| 3. Каталитическое отверждение синтетических смол | 94 |
| 4. Ускорение твердения портландцемента | 96 |
| 5. Физико-химические процессы самозатвердевания смесей с жидким стеклом и двухкальциевым силикатом | 100 |
| 6. Способы ускорения и регулирования твердения ЖСС на основе жидкого стекла | 136 |
| Глава 5. Составы жидких самотвердеющих смесей и их свойства | 148 |
| 1. Составы ЖСС с различными связующими материалами | 148 |
| 2. Свойства ЖСС | 163 |
| Глава 6. Приготовление жидких самотвердеющих смесей и технологические процессы изготовления из них стержней и форм | 200 |
| 1. Установки для приготовления ЖСС | 200 |
| 2. Технология изготовления из ЖСС стержней и форм | 208 |
| 3. Регенерация и повторное использование ЖСС | 212 |
| 4. Механизация процессов изготовления из ЖСС стержней и форм | 215 |

| | | |
|-----------------------------|---|------------|
| Глава 7. | Применение жидких самоотвердеющих смесей | 220 |
| | 1. Качество отливок | 230 |
| | 2. Перспективы применения ЖСС в литейном производстве | 237 |
| | 3. Техничко-экономические преимущества новой технологии | 239 |
| | 4. Санитарно-гигиенические условия труда при применении ЖСС | 241 |
| Приложения | | 242 |
| Список литературы | | 249 |

ИБ № 96

**Павел Афанасьевич Борсук,
Абрам Моисеевич Лясс**

ЖИДКИЕ САМОТВЕРДЕЮЩИЕ СМЕСИ

Редактор **Н. С. Степанченко**
Художественный редактор **П. Л. Рогачев**
Технические редакторы: **Ф. П. Мельниченко, Н. В. Тимофеевко**
Корректор **Воробьева В. А.**
Переплет художника **Л. Н. Наумова**

Сдано в набор 30.03.79. Подписано в печать 13.07.79.
Т-12088. Формат 60×90^{1/16}. Бумага офсетная.
Гарнитура литературная. Печать высокая.
Усл. печ. л. 16,0. Уч.-изд. л. 17,8.
Тираж 7000 экз. Заказ 1335. Цена 1 р. 30 к.

Издательство «Машиностроение»
107885, Москва, ГСП-6, 1-й Басманный пер., 3

Ленинградская типография № 6 Ленинградского
производственного объединения «Техническая
книга» Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательств, полиграфии
и книжной торговли.
193144, Ленинград, С-144, ул. Моисеенко, 10