



УДК 621.74.045  
DOI: 10.21122/1683-6065-2018-92-3-31-35

Поступила 15.06.2018  
Received 15.06.2018

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЖИДКОСТЕКОВЫХ СМЕСЕЙ. ЧАСТЬ 3. НАНОДИСПЕРСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

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

*Рассмотрены механизмы взаимодействия различных ультрадисперсных веществ с формовочными материалами, а также их влияние на физические и технологические свойства. Приведены примеры применения ультрадисперсных наноразмерных добавок в литейном производстве. Описаны возможности повышения уровня технологических свойств (начальной прочности, газопроницаемости и антипригарных свойств) смесей благодаря добавкам ультрадисперсных порошков (УДП), что способствует повышению качества поверхности отливок и снижению трудоемкости финишных операций.*

**Ключевые слова.** *Наноматериалы, жидкостекловые смеси, связующее, модификатор, физико-механические свойства, поверхностно-активные частицы.*

**Для цитирования.** *Крутилин А. Н. Повышение эффективности использования жидкостекловых смесей. Часть 3. Нанодисперсные материалы / А. Н. Крутилин, Ю. Ю. Гуминский, О. А. Русевич, Л. В. Кульбицкая // Литье и металлургия. 2018. Т. 92. № 3. С. 31–35. DOI: 10.21122/1683-6065-2018-92-3-31-35.*

## IMPROVEMENT OF EFFICIENCY OF USE OF LIQUID–GLASS MIXTURES PART 3. NANODISPERSED MATERIALS

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

*The mechanisms of interaction of various ultradisperse substances with molding materials, as well as their influence on physical and technological properties, are considered. Examples of using of ultrafine nano-sized additives in foundry are given. The possibilities of increasing level of technological properties (initial strength, gas permeability and non-stick properties) of mixtures due to additives of UPC, which contributes the improvement of the surface quality of castings and to the reduction laboriousness of finishing operations are described.*

**Keywords.** *Nanomaterials, sodium silicate binder, modifier, physical and mechanical properties, surface active particles.*

**For citation.** *Krutilin A. N., Huminski Yu. Yu., Rusevich O. A., Kulbitskaya L. V. Improvement of efficiency of use of liquid-glass mixtures. Part 3. Nanodispersed materials. Foundry production and metallurgy, 2018, vol. 92, no. 3, pp. 31–35. DOI: 10.21122/1683-6065-2018-92-3-31-35.*

### Обзорная информация

Традиционные пути улучшения свойств формовочных и стержневых смесей за счет изменения их состава путем введения различного рода добавок практически исчерпали свои возможности.

Наиболее перспективным направлением в настоящее время является способ управления структурой кристаллизующихся систем путем введения в растворы ультрадисперсных материалов в малых количествах. Однако данные о влиянии ультрадисперсных материалов на свойства полимеризующихся систем как органической, так и неорганической природы, в том числе связующих, используемых при изготовлении литейных форм, таких, как химический состав, размер частиц и способ получения материалов, носят ограниченный характер.

Исследования закономерностей влияния ультрадисперсных порошков на физико-механические и технологические свойства связующих материалов представляют интерес как с теоретической, так и практической точки зрения.

К ультрадисперсным наноматериалам относятся кластерные и волоконные материалы, пленки, а также поликристаллические материалы, зерна которых имеют сравнимые размеры во всех трех направлениях. В последние годы этому классу наноматериалов уделяется большое внимание. Многократное повышение уровня свойств материалов основано на реализации потенциальных возможностей наноразмерного состояния вещества. Физические характеристики, такие, как температура плавления, проводимость, удельная теплота образования, ионизационный потенциал, существенно зависят от размера ультрадисперсных частиц. Изменение свойств веществ происходит в результате непосредственного влияния размера частиц, вклада границ раздела в свойства системы, соизмеримости размера частиц с физическими параметрами, имеющими размерность длины, а также коллективного поведения, зависящего от характера взаимодействия между наночастицами.

В наночастицах межатомное расстояние закономерно изменяется при переходе от центра частицы к ее поверхности. Равновесие в расположении атомов на поверхности наночастиц нарушается, в слое толщиной в 2–3 нм происходит структурная релаксация, которая приводит к смещению межатомного расстояния. Влияние силового поля атомов на свойства ультрадисперсных частиц, находящихся внутри материала и ненасыщенных связей периферийных атомов, достигает равновесия при размере частиц около 10 нм. В случае если равновесие сдвигается и влияние периферийных атомов на свойства вещества начинает преобладать над влиянием внутренних атомов, возникают качественно новые эффекты, свойства и процессы, определяемые законами квантовой механики, размерным квантованием в малых структурах, отношением поверхность/объем и другими явлениями и факторами [1].

Поверхностно-активные частицы отдельно и в комбинации с другими веществами оказывают существенное влияние на происходящие процессы. Протекание физико-химических процессов на границе раздела ультрадисперсная частица – окружающая среда ведет к образованию продуктов с новыми функциональными характеристиками. Ультрадисперсное состояние способствует увеличению абсорбционной и каталитической активности частиц в различных физико-химических процессах, активность частиц усиливается аномалиями строения поверхности, особенностями строения ее кристаллической структуры. Увеличение поверхностной энергии и изменение термодинамических условий фазовых равновесий приводят к изменению температур фазовых превращений, ускорению окислительных процессов. Окисление наноматериалов начинается при сравнительно низких температурах, они склонны к агломерации, поэтому очень важно учитывать эти факторы на стадии практического применения. Искаженная кристаллическая решетка наночастиц влияет на энергию активации процессов, в которых они участвуют. С уменьшением размеров частиц снижается длительность протекания процессов с их участием, возрастает их потенциальное быстроедействие. Высокая диффузионная подвижность атомов по границам зерен наноматериалов на 5–6 порядков превосходит таковую в обычных поликристаллах. Перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне ускоряет массоперенос, активизирует химическое взаимодействие твердых реагентов, что особенно важно для многокомпонентных систем. Четкое понимание механизмов воздействия наноразмерных соединений на структурообразование и физико-механические характеристики различных веществ к настоящему времени отсутствует. Высокоразвитая поверхность и высокая реакционная способность наночастиц сильно осложняют изучение структуры и свойств частиц.

Несмотря на большое количество публикаций, практически отсутствует информация о применении нанопорошков в приложении к формовочным смесям. Учитывая эффективность использования наночастиц, рассмотрим результаты экспериментальных работ, представленные в литературе, имеющие, на наш взгляд, принципиальное значение.

Использование нанопорошков тугоплавких химических соединений (карбидов, нитридов, карбонитридов и др.), размеры частиц которых <100 нм, в составах противопопригарных покрытий обеспечивает их высокую седиментационную устойчивость. Материал покрытия обладает высокой проникающей и кроющей способностью, обеспечивает противопопригарный эффект даже при однослойной окраске литейных форм и стержней. Высокая седиментационная устойчивость обусловлена малыми размерами и высокой удельной поверхностью частиц, которые находятся в постоянном движении и не оседают под действием силы тяжести [2].

В работе [3] разработан состав противопопригарного покрытия, модифицированного наноструктурированным материалом. Высокая термостойкость противопопригарного покрытия обеспечивается искус-

ственным синтезом муллитоподобных минералов. Механизм формирования высокотемпературной прочности связан с процессом образования частиц дисперсной фазы с высокой поверхностной активностью в процессе нагрева наноструктурированного бемита при температуре 285 °С. Образующаяся фаза при контакте расплава с формой обеспечивает интенсивное протекание реакций синтеза в противоположном покрытии муллитовой фазы ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Данная фаза формирует термостойкий слой, предотвращающий возможность протекания химико-термических реакций взаимодействия оксидов расплава и литейной формы.

Благодаря специфическим свойствам ультрадисперсных материалов возможно их встраивание в структуру силикагеля с образованием химических соединений. Введение модификатора уменьшает угол смачивания, что ведет к более равномерному покрытию зерен кварцевого наполнителя связующим, увеличивает количество связей, а, следовательно, способствует повышению прочности отвержденной смеси. Частицы углеродсодержащего модификатора разрыхляют отвержденную пленку силикатного связующего, при температурах выше 730 °С они стремятся к границе раздела связующее – наполнитель и, тем самым, препятствуют спеканию жидкого стекла с зёрнами кварцевого песка.

В качестве ускорителя растворения силикат-глыбы использовали высокомолекулярный полимер – полиакриламид. Из порошкового полиакриламида марки «PRAESTOL-2500» изготавливали водный 5%-ный раствор. В состав модификатора, кроме углерода ~70%, входят мусковит, гидробиотит, корренсит и альбит. Присутствие модификатора приводит к более высокой степени полимеризации жидкого стекла при температурах, превышающих 800 °С, и образованию более сложных структур.

При оптимальном содержании наноструктурированного бемита (4–5%) в диапазоне температур 1000–1500 °С скорость образования муллитовой фазы увеличивается в 1,4 раза, а ее количество в покрытии возрастает более чем в 2 раза, прочность покрытия увеличивается в 1,4 раза. Противопригарное покрытие обладает высокой седиментационной устойчивостью 99%, требуемой проникающей способностью 0,3–0,7 мм. Адгезионная прочность на истирание противопригарного покрытия при высокотемпературном воздействии возрастает на 25% (от 2,4 до 3,2 кг/мм). Образующийся на поверхности литейной формы слой толщиной 1,0–1,2 мм исключает образование пригара.

В работе [4] приводятся результаты исследования влияния коллоидных растворов наночастиц ZnO на адгезию, когезию и смачиваемость модифицированного жидкостекольного связующего формовочной смеси.

Изучению направленности процесса структурных преобразований и изменения физико-механических свойств фосфатно-силикатных связующих, модифицированных ультрадисперсными порошками, посвящены работы [5–8]. Проведены исследования влияния концентрации различных по химическому составу ультрадисперсных порошков (УДП) в широком концентрационном диапазоне на структурообразование и свойства кальцийфосфатного связующего (КФС) и гидролизованного раствора этилсиликата (ЭТС-40).

На основе термодинамической теории поверхностных явлений и теории неравновесных фазовых переходов по результатам изменения поверхностного натяжения жидкого раствора КФС проведена оценка влияния УДП в зависимости от их размера, химического состава и способа получения на структуру и свойства КФС.

Совокупность экспериментальных и теоретических результатов позволила создать физическую модель структурных преобразований на мезо- и макроуровнях фосфатно-силикатных связующих при модифицировании их УДП. Экспериментальные исследования показали мультиэкстремальный характер (чередование максимальных и минимальных значений) изменения свойств КФС в зависимости от количества введенного УДП.

Предложена технология модифицирования УДП гидролизованного раствора ЭТС-40, применяющегося в качестве связующего для изготовления керамических форм.

Разработанная бифуркационная диаграмма перестройки кристаллизующихся структур в зависимости от концентрации УДП позволяет прогнозировать свойства связующих, используемых для изготовления литейных форм.

Поверхностное натяжение раствора, размер кристаллов, время кристаллизации при введении УДП уменьшаются, а прочность возрастает. Максимальным значениям поверхностного натяжения раствора соответствуют максимальные размеры кристаллов после кристаллизации. Поверхностное натяжение раствора связано с активностью раствора на границе с газовой фазой, при малых концентрациях УДП поверхностное натяжение уменьшается, независимо от вида УДП форма кристаллов изменяется от сферической до пластинчатой.

Кристаллическое строение после затвердевания связано с изменением энергетического состояния системы. При увеличении концентрации, вносимой в раствор УДП, происходит диссипация энергии за счет распада крупных кластеров на мелкие. Изменение формы кристаллов от сферолитов до отдельных пластин происходит скачкообразно через разрушение старой структуры и образование новой. Процесс периодически повторяется и носит необратимый характер. Далее происходит слияние мелких кластеров в более крупные, поверхностное натяжение раствора повышается, увеличивается размер кристаллов.

В качестве УДП для модифицирования раствора на основе дистен-силлиманита и гидролизованного раствора ЭТС-40 можно использовать микропорошки SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiCo и других в количестве 0,01–1,0% от массы связующего. В результате модифицирования поверхностное натяжение раствора КФС уменьшается с 121 до 60 мН/м, прочность КФС возрастает с 40 до 61 МПа; строение кристаллов изменяется от сложных, пространственно-разветвленных форм до простых, пластинчатых кристаллов.

На основании научно обоснованных теоретических и экспериментальных исследований в работах [9–11] доказана принципиальная возможность управления механизмом формирования свойств жидкостекольных смесей микродобавками химически активного ингредиента (ультрадисперсного пироуглерода) с размерами частиц, соизмеримыми с размерами частиц силикагеля.

Установлен механизм формирования структуры и свойств разработанных составов жидкостекольных смесей как в процессе смесеприготовления и изготовления форм и стержней, так и под действием высоких температур заливаемого металла.

Введение УДП в жидкостекольную смесь ведет к повышению ее термостойкости и существенному снижению удельной работы выбивки. Разупрочнение жидкостекольной смеси происходит вследствие частичного окисления УДП и термохимической реакции с образованием новой высокотемпературной безкислородной фазы.

Повышение уровня технологических свойств (начальной прочности, газопроницаемости и антипригарных свойств) из смесей с добавками УДП способствует повышению качества поверхности отливок и снижению трудоемкости финишных операций.

Разработаны составы легковываемых жидкостекольных смесей с содержанием УДП 12–16% от массы связующего, обеспечивающие снижение удельной работы выбиваемости в 4–6 раз. Опытные промышленные испытания разработанных составов жидкостекольных смесей подтвердили практическую целесообразность их использования.

Представленные немногочисленные исследования свидетельствуют о достаточно широких возможностях влияния ультрадисперсных материалов на свойства связующих и смесей на их основе. Необходимо проведение дополнительных экспериментальных исследований по совершенствованию технологии введения ультрадисперсных порошков с целью более эффективного использования. Применение в промышленных масштабах ультрадисперсных материалов ограничивается малой производительностью существующего оборудования и высокой себестоимостью получаемых продуктов, необходимо получение ультрадисперсных порошковых материалов в более широком ассортименте.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Nanotechnology**. Integrated Processing Systems for Ultra-Precision and Ultra-Fine Products / Ed. N. Taniguchi. Oxford: Oxford University Press, 1996. 406 p.
2. **Крушенко Г. Г.** Противопригарные покрытия, содержащие нанопорошки химических соединений / Г. Г. Крушенко // Литейное производство. 2002. № 2. С. 13.
3. **Николайчик Ю. А.** Технологии приготовления и использования модифицированных наноструктурированными материалами противопригарных покрытий для изготовления отливок из железоуглеродистых сплавов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Минск, 2013. 213 с.
4. Cohesion and Adhesion properties of modified water glass with colloidal solution of ZnO // K. Smyksy, A. Kmita, B. Hutera, D. Drozynski, B. Stypula, M. Hajos, Starowicz M. Metalurgija (Zagreb) 2014. Vol. 53. No. 4. P. 459–462.
5. **Седельников В. В.** Структурообразование кристаллизующихся систем при модифицировании их ультрадисперсными порошками. Часть 1 / В. В. Седельников // Литейное производство. 2005. № 1. С. 2–5.
6. **Седельников В. В.** Структурообразование кристаллизующихся систем при модифицировании их ультрадисперсными порошками. Ч. 2 / В. В. Седельников, Ю. К. Машков, Л. А. Битюцкая // Литейное производство. 2005. № 2. С. 2–6.
7. Пат. № 2160703 РФ, МКИ C04 B28/34. Способы получения металлофосфатных связующих. № 98124054/12; заявл. 31.12.98; опубл. 20.12.2000, бюл. № 38.
8. Пат. № 2227079 РФ, МКИ 7B22C1/02. Формовочная смесь для приготовления разовых литейных форм и способ ее получения. № 2002119237/02; заявл. 16.07.2002; опубл. 20.04.2004, бюл. № 11.
9. **Нефедов К. Е.** Легковываемые жидкостекольные формовочные и стержневые смеси / К. Е. Нефедов // Литейное производство. 2004. № 1. С. 18–20.

10. **Марков В. А.** Концепция механизма формирования свойств единых песчано-глинистых смесей в процессе перемешивания / В. А. Марков, К. Е. Нефедов, М. В. Пешков, А. А. Апполонов // *Литейное производство*. 2004. № 1. С. 15–17.
11. **Марков В. А.** Эффективный способ улучшения выбиваемости жидкостекольных смесей / В. А. Марков, Г. А. Мустафин, В. Н. Афанасьев, К. Е. Нефедов // Тр. пятого съезда литейщиков России. М., 2001. С. 334–338.

## REFERENCES

1. Nanotechnology. Integrated Processing Systems for Ultra-Precision and Ultra-Fine Products / Ed. N. Taniguchi. Oxford: Oxford University Press, 1996. 406 p.
2. **Krushenko G. G.** Protivoprigrarnye pokrytiya, sodержashchie nanoporoshki himicheskikh soedinenij [Non-stick coatings, containing nanopowders of chemical compounds]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry*, 2002, no. 2, p. 13.
3. **Nikolajchik Yu. A.** *Tekhnologii prigotovleniya i ispol'zovaniya modificirovannykh nanostrukturirovannykh materialami protivoprigrarnykh pokrytij dlya izgotovleniya otlivok iz zhelezouglerodistykh splavov. Dis. kand. tekhn. nauk* [Technologies of preparation and use of antifog coatings modified for nanostructured materials for the production of castings from iron-carbon alloys. Diss. Ph. D. In Engineering]. Minsk, 2013. 213 p.
4. Cohesion and Adhesion properties of modified water glass with colloidal solution of ZnO / K. Smyksy, A. Kmita, B. Hutera, D. Drozynski, B. Stypula, M. Hajos, M. Starowicz. *Metalurgija (Zagreb)*. 2014, Vol. 53, no. 4, с. 459–462.
5. **Sedel'nikov V. V.** Strukturoobrazovanie kristallizuyushchih sistema pri modificirovanii ih ul'tradispersnymi poroshkami. Chast' 1 [Structure formation crystallizing systems with modifying them by ultradispersed powder. Part 1]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry*, 2005, no. 1, pp. 2–5.
6. **Sedel'nikov, V. V., Mashkov Y. K., Bityuckaya L. A.** Strukturoobrazovanie kristallizuyushchih sistema pri modificirovanii ih ul'tradispersnymi poroshkami. Chast' 2 [Structure formation crystallizing systems with modifying them by ultradispersed powder. Part 2]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry*, 2005, no. 2, pp. 2–6.
7. **Saburov V. P. e. a.** *Sposoby polucheniya metalofosfatnykh svyazyuyushchih* [Method of taken metal phosphate binders]. Patent RF, no. 2160703, 2000.
8. **Himich T. S. e. a.** *Formovochnaya smes' dlya prigotovleniya razovykh litejnykh form i sposob ee polucheniya* [Molding mixture for the preparation of dispensable molds and the method of its]. Patent RF, no. 2227079, 2004.
9. **Nefyodov K. E.** Legkovybivaemye zhidkostekol'nye formovochnye i sterzhnevye smesi [Easily breakable liquid-glass molding and core mixtures]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry*, 2004, no. 1, pp. 18–20.
10. **Markov V. A.** Koncepciya mekhanizma formirovaniya svoystv edinykh peschano-glinistykh smesej v processe peremeshivaniya [Concept of the mechanism of forming properties of common sandy-clay mixtures during mixing] / V. A. Markov, K. E. Nefyodov, M. V. Peshkov, A. A. Appolonov. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry*, 2004, no. 1, pp. 15–17.
11. **Markov V. A., Mustafin G. A., Afanas'ev V. N., Nefyodov K. E.** Effektivnyj sposob uluchsheniya vybivaemosti zhidkostekol'nykh smesej [Effective method for improving breakable of liquid-glasses mixture]. *Trudy pyatogo s'ezda litejshchikov Rossii = Proceedings of fifth congress by Russian casters*. Moscow, 2001, pp. 334–338.