Н. А. Кидалов, Н. В. Григорьева

**ВЛИЯНИЕ ОТХОДОВ КОНТАКТНОЙ ОЧИСТКИ МАСЕЛ
НА СТРУКТУРУ ПЛЕНКИ ВОДНОГО СИЛИКАТА НАТРИЯ
НА ПОВЕРХНОСТИ ОГНЕУПОРНОГО ХРОМИТОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ***

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: nv_grigorieva@vstu.ru

В работе представлены результаты исследования влияния углеродосодержащей добавки на формирование структуры пленки водного силиката натрия на поверхности огнеупорного хромитового наполнителя. В качестве углеродосодержащей добавки были использованы отходы контактной очистки масел, представляющие собой пропитанный нефтяными маслами кальциевый бентонит. Исследована структура жидкостекольных пленок на поверхности огнеупорного наполнителя, отвержденных при температурах 180, 400, 600, 900 °С, что сопоставимо с температурой конвективной сушки жидкостекольных форм и стержней, а также температурой нагрева форм после заливки горячим металлом.

Ключевые слова: хромитовый песок, поверхность зерна, водный раствор силиката натрия, жидкое стекло, остаточная прочность, отходы контактной очистки масел.

N. A. Kidalov, N. V. Grigorieva

**INFLUENCE OF AN ORGANIC ADDITIVE ON THE STRUCTURE OF AN AQUEOUS SODIUM
SILICATE FILM ON THE SURFACE OF A REFRACTORY CHROMITE FILLER**

Volgograd State Technical University

Formation of the structure of a film of hydrous sodium silicate on the surface of a refractory chromite filler. Wastes of contact cleaning of oils were used as organic additives, which are calcium bentonite impregnated with oils. The structure of liquid glass films on the surface of a refractory filler, cured at a temperature of 180-400-600-900 °C, is investigated, which is comparable to the temperature convective system of liquid glass molds and rods, as well as the temperature system of molds after pouring with hot metal.

Keywords: chromite sand, grain surface, aqueous solution of sodium silicate, water glass, residual strength, waste of contact cleaning of oils.

В настоящее время жидкое стекло является одним из распространенных связующих материалов при изготовлении формовочных и строжневых смесей для литейного производства, что связано с рядом его положительных качеств, таких как, нетоксичность, относительно низкая стоимость, высокая связующая способность и т. д. [1, 2]. Исследование процессов отверждения жидкостекольных смесей находит свое отражение у многих исследователей, особый интерес представляет исследование пленок жидкого стекла, образующихся на поверхности огнеупорного наполнителя. Качество структуры пленки силикатного связующего и ее адгезия к огнеупорному наполнителю напрямую влияют на прочностные показатели формовочных и строжневых смесей. Но при работе с жидким стеклом также необходимо учитывать остаточную прочность, влияющую на работу выбивки стержней и отливку из формы. Решению проблем плохой выбиваемости посвящены работы, в которых предлагаются и рассматриваются различные способы модификации раствора силиката натрия и жидкостекольной смеси, добавление органических отвердителей, оптимизация составов, использование разупрочняющих добавок [3, 4], которые влияют на остаточную прочность.

Из приведенных выше способов универсальным является введение в смесь органических, неорганических и комплексных добавок. Процесс разупрочнения при вводе данных добавок реализуется за счет деструкции углеродистой составляющей, а также выгорания органической составляющей добавки при высокотемпературном воздействии. При этом внутри формы при выходе газов создаются внутренние напряжения, сопровождающие нарушение целостности пленки связующего [5, 6].

Известно, что вопросом формирования структуры пленки водного силиката натрия заинтересовались в 70-х годах [7]. Методы исследования и технологии того времени не позволяли в полной мере провести детальные структурные исследования. На физико-механические свойства в значительной степени влияет качество пленки жидкого стекла, поэтому исследования, позволяющие изучить влияние методов

отверждения на ее свойства, позволят дать рекомендации по управлению свойствами жидкостекольных форм и стержней.

В данной работе в качестве наполнителя использовался хромитовый песок, который широко применяется при изготовлении стальных отливок с использованием строжневых и облицовочных смесей, а также обеспечивает более дешевую альтернативу специальным наполнителям, таким как циркон, при этом уменьшая или устраняя дефекты литья, связанные с кварцевым песком [8]. В качестве углеродосодержащей добавки были использованы отходы контактной отчистки масел (ОКОМ), представляющие собой пропитанный нефтяными маслами кальциевый бентонит [9–10]. Предполагается, что углеводороды (органическая часть), входящие в состав ОКОМ способствуют разрушению пленки силикатного связующего за счет выделения значительного количества газов при высокотемпературном воздействии [9].

Целью данной работы является исследование влияния углеродосодержащей добавки на формирование структуры пленки водного силиката натрия на поверхности огнеупорного хромитового наполнителя.

Для определения поведения ОКОМ при повышенных температурах в однотипных условиях проводились два вида термографического анализа – термогравиметрический (ТГА) и дифференциально-термический (ДТА) с помощью дериватографа Q-1500D. В прибор была погружена навеска с углеродосодержащей добавкой. Далее проводился нагрев со скоростью 10°/мин до температуры 900 °С. Дифференциально-термические кривые ОКОМ представлены на рис. 1.

При температуре нагрева образца свыше 250 °С на кривой ДТА наблюдается экзотермический эффект с двумя ярко-выраженными пиками при температурах 350 и 450 °С, что объясняется протеканием двух реакций с выделением теплоты, при которых происходит деструкция парафинов и смол, входящих в состав отходов контактной отчистки масел. При этом в данном температурном интервале наблюдается наибольшая потеря массы образца (около 10 % от начальной массы) [9].

Рис. 1. Дифференциально-термические кривые ОКОМ

Для исследования влияния ОКОМ на структуру пленки водного силиката натрия были изготовлены смеси в качестве материалов для которых применялся хромитовый песок (ТУ 0741-001-23081308) как наполнитель и жидкое стекло как связующее ГОСТ 13078–81. Для сравнительного анализа первая смесь не содержала углеродосодержащую добавку. В смесь для второго комплекта образцов был введен ОКОМ в количестве 2 %. Далее образцы выдерживались в печи при температурах 180, 400, 600, 900 °С, что сопоставимо с температурой конвективной сушки жидкостекольных форм и стержней, а также температурой нагрева форм после заливки горячим металлом. Составы смесей для изготовления образцов представлены в таблице.

Составы смесей, %

Шифр смесей	Хромитовый песок AFS 45-55	ОКОМ	Жидкое стекло
1	94	—	6
2	92	2	6

После прокалики образцов исследовалась структура пленок жидкого стекла на огнеупорном наполнителе с помощью двухлучевого

электронного сканирующего микроскопа «Versa 3D», что позволило показать влияние ОКОМ на структуру пленки силикатного связующего в каждом интервале температур.

На рис. 2 представлены фотографии структуры жидкостекольных пленок образцов, в состав которых не вводилась углеродосодержащая добавка.

При нагреве образцов до температуры 180 °С (рис. 2, а) места соприкосновения зерен наполнителя (манжеты) вздуты за счет испарения воды, входящей в состав жидкого стекла, но при этом дефектов пленки в качестве надрывов не обнаружено, поверхность сплошная в сравнении с подобными образцами на кварцевом песке [11]. Как известно коэффициент теплоаккумуляции хромита и кварцевого песка – 2380 и 1628 Вт*с^{1/2}/(м²*К) соответственно, что способствует образованию влаги в сырой форме на различной глубине, при этом чем выше коэффициент теплоаккумуляции, тем больше глубина зоны конденсации [12]. При этом на образцах, отверженных при температуре 400 и 600 °С (рис. 2, б, в), наблюдаются дефекты, образованные испарением воды, структура пленки нарушена, что хорошо видно как на самих зернах хромита, так и в манжетах.

Рис. 2. Структура жидкостекольных пленок на зернах огнеупорного хромитового наполнителя без добавок при температуре нагрева образца:
 а – 180 °С (увеличение x500); б – 400 °С (увеличение x250); в – 600 °С (увеличение x1000); г – 900 °С (увеличение x500)

Рис. 3. Структура пленок водного силиката натрия на зернах огнеупорного хромитового песка с добавлением ОКОВОМ при нагреве до:
 а – 180 °С (увеличение x130); б – 400 °С (увеличение x500); в – 600 °С (увеличение x500); г – 900 °С (увеличение x500)

При нагреве образцов при температуре 900 °С (рис. 2, з) структура пленки не имеет трещин и сколов, что связано с способностью жидкого стекла расплавляться, переходя жидкое состояние при температуре свыше 793 °С [3].

Структура жидкостеклольных пленок образцов, в состав которых был введен ОКОМ в качестве углеродосодержащей добавки представлена на рис. 3.

На пленке связующего образцов, в состав которых был введен ОКОМ, видны дефекты, связанные с удалением воды, входящей в состав жидкого стекла, а также газовыделением углеродов, входящих в состав добавки ОКОМ.

При температуре нагрева образца до 180 °С структура пленок водного силиката натрия с добавлением ОКОМ аналогична структуре без добавок (рис. 2, а). Надрывов пленки не обнаружено (рис. 3, а). В интервале температур 400–600 °С (рис. 3, б, в) в структуре пленки силикатного связующего наблюдаются многочисленные дефекты (надрывы пленки), вызванные обильным газовыделением при деструкции углеродосодержащей добавки, а так же удалением (выкипанием) воды жидкого стекла, что подтверждается экзотермическим пиком на кривой DTA и пиком потери массы образца на кривой DTG. При дальнейшем нагреве (рис. 3, з) на пленке водного силиката натрия наблюдаются следы углеродистых образований, препятствующие полному сплавлению дефектов силикатной пленки.

Выводы

Экспериментально установлено, что добавление отходов контактной отчистки масел влияет на структуру пленки водного силиката натрия на зернах огнеупорного наполнителя.

Пленка водного силиката натрия на образцах, в состав которых не входил ОКОМ, имеет дефекты, связанные удалением воды, входящей в состав жидкого стекла при температурах 400 и 600 °С. При нагреве образцов до температуры 180 и 900 °С структура пленки сплошная, надрывов не имеет, что связано с теплоаккумулирующей способностью хромита (в случае нагрева до 180 °С) и способностью силикатного связующего расплавляться.

На жидкостеклольных пленках образцов, в состав которых была введена углеродосодержащая добавка наблюдаются многочисленные дефекты, связанные с удалением воды, деструкцией парафинов и углеводородов, входящих в состав ОКОМ при нагреве образцов. При этом большое количество дефектов препятст-

вует полному сплавлению силикатной пленки, что положительно скажется на остаточной прочности жидкостеклольной смеси.

Изучение влияния различных добавок на формирование структуры пленки водного силиката натрия на поверхности огнеупорных наполнителей позволит в дальнейшем прогнозировать процесс структурообразования жидкостеклольных смесей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жуковский, С. С. Изготовление стержней из жидкостеклольных смесей в массовом производстве отливок / С. С. Жуковский, Ф. С. Кваша // Литейщик России. – 2012. – № 7. – С. 41–44.
2. Корнеев, В. И. Жидкое и растворимое стекло : производственное издание / В. И. Корнеев, В. В. Данилов. – Санкт-Петербург : Стройиздат, 1996. – 216 с.
3. Повышение эффективности использования жидкостеклольных смесей. обзорная информация. Ч. 1. Модифицирование / А. Н. Крутилин, Ю. Ю. Гуминский, О. А. Русевич, Л. В. Кульбицкая // Литье и металлургия. – 2018. – № 1 (90). – С. 47–54.
4. Кидалов, Н. А. Продукты фильтрации растительных масел для улучшения выбиваемости жидкостеклольных смесей / Н. А. Кидалов, Н. А. Осипова, И. Е. Поташова // Литейное производство. – 2015. – № 10. – С. 29–32.
5. Kidalov, N.A., Volchikov, V.M., Osipova, N.A. Optimization of sodium silicate bonded sand composition Litejnoe Proizvodstvo, Issue 6, 2005, Pages 11-6
6. Akulova, M.V., Slizneva, T.E., Sokolova, Yu.A., Sokolova, A.G. Nanostructuring sodium silicate solutions applied as binding substance of molding sands in foundry Mechanical Engineering, Automation and Control Systems, MEACS 2018; Novosibirsk; Russian Federation; 12 -14 December 2018 Volume 560, Issue 1, 2019
7. Рыжков, И. В. Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом / И. В. Рыжков, В. С. Толстой. – Харьков : Вища шк., 1975. – 139 с.
8. Ravi, S., Thiel, J., Bryant, N., Giese, S., Schreiber, T.J. Use of dilatometry to evaluate the high temperature characteristics of silica in chromite sand (2018) 73rd World Foundry Congress "Creative Foundry", WFC 2018 - Proceedings, pp. 447-8.
9. Кидалов, Н. А. Использование отходов химических и металлургических производств при разработке ресурсосберегающих технологий для изготовления стальных отливок : дис. ... д-ра техн. наук : 05.16.04: защищена 26.10.06: утв. 12.01.07 / Кидалов Николай Алексеевич. – М., 2006. – 352 с.
10. Термический анализ минералов и горных пород / В. П. Иванова, Б. К. Касатов, Т. Н. Красавина [и др.]. – Л., 1974. – 399 с.
11. Кидалов, Н. А. Влияние способов отверждения жидкостеклольной смеси на прочностные характеристики и структуру литейной формы / Н. А. Кидалов, Н. В. Григорьева, А. С. Адамова, Д. А. Затыкин // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 10 (233) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». – С. 78–81.
12. Торопов, Н. А. Кристаллография и минералогия / Н. А. Торопов, Л. Н. Булак. – Л. : Стройиздат, 1972. – 503 с.