

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМОЛЯНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С ДОБАВКОЙ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПИРОУГЛЕРОДА

В.А. Марков, К.В. Мамаев

Определенные особенности в формовочных и стержневых смесях имеют двухфазные связующие композиции, состоящие из жидкости и порошка. В качестве твердой фазы могут выступать как порошкообразные отвердители (используются в смесях на основе жидкого стекла, фосфатных и металлофосфатных связующих композициях), так и специальные физические модификаторы, являющиеся центрами кристаллизации или зародышами элементов надмолекулярной структуры. В последнем случае использование модификаторов вызывает также частичную коагуляцию связующего, благодаря чему образуются самостоятельные непрерывные цепные структуры, служащие арматурой матрицы связующего. Искусственный ввод дополнительных центров кристаллизации измельчает надструктуру связующих, увеличивая их когезионную прочность и прочность формовочных смесей в целом.

При перемешивании смеси твердые частицы порошков или их агрегаты, смачиваясь, включаются в объем жидкой фазы, образуя на поверхности зерен наполнителя связующую композицию. В зависимости от содержания дисперсной среды двухфазные связующие композиции могут в большей или меньшей степени проявлять свойства ньютоновских (малое содержание твердой фазы) или вязкопластических бингамовских жидкостей (большое содержание твердой фазы). Реологические же свойства таких связующих композиций в свою очередь определяют технологию приготовления смеси на их основе, процесс формирования структурно-механических свойств смеси и поведение смеси при уплотнении.

В литейных связующих композициях формирование структуры осуществляется в процессе смешивания с наполнителем в пленках толщиной от 2 до 15 мкм. Таким образом, размер частиц (или агрегатов частиц) порошка с точки зрения более эффективного модифицирования и равномерного распре-

деления модификатора в пленке связующего на поверхности наполнителя смеси должен быть как минимум на порядок меньшим. В качестве такой модифицирующей добавки в исследованиях использовался ультрадисперсный пироуглерод (УДП), представляющий собой порошкообразный, активный углеродный материал, образующийся при неполном сгорании или термическом разложении (пиролизе) углеводородов в газовой среде. Активность УДП обусловлена, прежде всего, его огромной активной поверхностью с большим количеством открытых связей и адсорбированных в основном кислородсодержащих групп (гидроксильных, карбонильных, лактонных и карбоксильных) способных взаимодействовать с функциональными группами других соединений, в частности, литейного связующего. Средний размер частиц выбранного для исследований УДП имел величину 25-35 нм, а удельная поверхность соответственно составляла 110-130 м²/г. В качестве сравнения следует сказать, что размер частиц высокодисперсных огнеупорных наполнителей (циркон, дистен, силлиманит, кварц, оливин, дунит, графит и др.) противопопригарных красок и добавок в смесь обычно используемых в литейном производстве составляет величину не менее 1 мкм, а их удельная поверхность не превышает 1 м²/г. Кроме того, в отличие от этих дисперсных материалов практически сферические частицы УДП связаны между собой углеродными связями в прочными разветвленные первичные агрегаты (количество частиц в агрегате 15-20, прочность связи между частицами до 1750 МПа), разрушающиеся только при очень жесткой обработке, например, в шаровой мельнице. Для исследований в качестве связующего была выбрана фенолокарбамидная связующая композиция, представляющая собой 20 % - ный раствор карбамида (ГОСТ 2081-92) в фенолоспиртах РС 1027 (ТУ 6-07-503-96). Данная связующая композиция нашла широкое применение в

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМОЛЯНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С ДОБАВКОЙ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПИРОУГЛЕРОДА

литейном производстве для смесей горячего отверждения (Hot-box процесс).

Связующая композиция готовилась в лабораторной мешалке с переменной частотой вращения рабочего вала с крыльчаткой от 1 до 10 сек⁻¹ до полного растворения карбамида. После чего в композицию добавлялось определенное количество порошка УДП и снова производилось усреднение композиции. Величина условной вязкости связующей композиции при различном содержании порошка УДП в связующем определялась при помощи вискозиметра для лакокрасочных материалов ВЗ-4, имеющим поправочный коэффициент K=0,97.

Результаты испытаний условной вязкости η связующей композиции при различном содержании в нем УДП представлены в табл. 1. На рисунке 1 отражена графическая интерпретация данных таблица 1.

Таблица 1

Влияние содержания УДП на условную вязкость связующей композиции

Массовая концентрация УДП c_m , %	Объемная концентрация УДП c_o , %	Условная вязкость η , с
0	0	14,23
5,48	3,61	16,65
11,69	7,87	24,09
17,50	12,04	69,52
25,64	18,20	потеря текучести

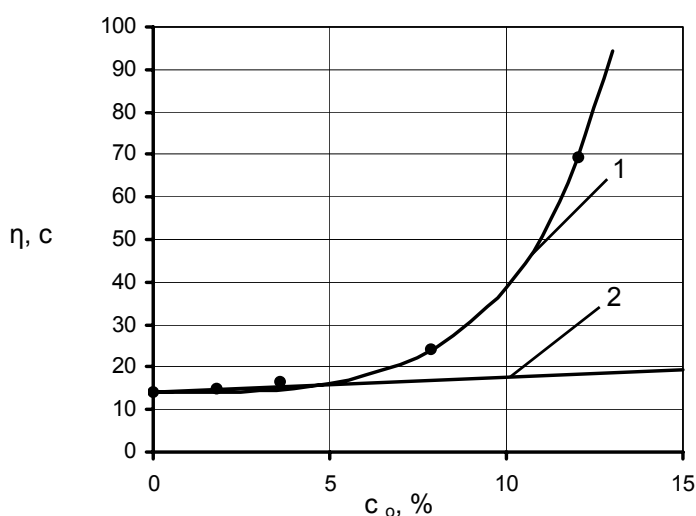


Рисунок 1 – Влияние объемной концентрации УДП c_o на условную вязкость η связующей композиции (1 - аппроксимация по формуле 1; 2 – аппроксимация по формуле 2)

Зависимость условной вязкости η от объемной концентрации УДП c_o хорошо с величиной достоверности аппроксимации $R^2 = 0,998$ описывается уравнением

$$\eta = A \cdot ch\left(\frac{c_o - C}{a}\right) + D, \quad (1)$$

где $A=2,107$, $a=2,677$, $C=1,323$ и $D=11,859$ – постоянные коэффициенты определенные численно минимизацией среднеквадратичного отклонения экспериментальных данных от кривой.

Из рис. 1 видно, что при объемных концентрациях c_o меньших 5 % относительное повышение вязкости пропорционально c_o , т.е. для связующей композиции справедливо известное уравнение А. Эйнштейна

$$\eta = \eta_o \cdot (1 + 2,5 \cdot \varphi), \quad (2)$$

где η - условная вязкость системы; η_o - вязкость дисперсионной среды (связующего); φ - объемная доля дисперсной фазы ($\varphi=c_o/100$). Дальнейшее увеличение объемной концентрации ведет к резкому увеличению вязкости, что соответствует началу перехода от ньютоновской к бингамовской вязкости и сигнализирует об образовании в связующем коагуляционных структур, состоящих из частиц и первичных агрегатов УДП. Такая низкая величина критической объемной концентрации $c_{окр} = 7-8$ % (см. рис. 1) по сравне-

нию, например, с водными противопопригарными красками на основе циркона, дистенсиллиманита, графита скрытокристаллического для которых $c_{окр}=20-32\%$, объясняется вероятно тем, что в отличие от этих дисперсных материалов частицы УДП связаны между собой в прочные, устойчивые первичные агрегаты. Таким образом, при увеличении концентрации дисперсной фазы порошка УДП в связующем быстрее проявляется взаимодействие между отдельными разветвленными первичными агрегатами с образованием менее прочных не устойчивых вторичных агрегатов вплоть до образования непрерывной сетки и потери текучести связующей композиции.

Для оценки среднего расстояния между частицами УДП в связующем и для некоторого упрощения этой задачи было принято, что поверхность каждой частицы порошка имеет сферическую форму, частицы не объединены в агрегаты, равномерно распределены в объеме связующего и имеют одинаковый размер равный среднеарифметическому диаметру частиц. Расстояние ме-

жду поверхностями сфер частиц УДП зависит от размера частиц (диаметра) $d_ч$, объемной концентрации частиц в связующем c_o и их расположения. Объемную концентрацию c_o УДП в связующем можно найти по формуле

$$c_o = \frac{V_{УДП}}{V_{УДП} + V_{св}}, \quad (3)$$

где $V_{УДП}$, $V_{св}$ – соответственно объемы, связующего и УДП в композиции. Из формулы (3) можно легко получить формулы для среднего расстояния между поверхностями частиц УДП $d_{ср}$ при условии расположения частиц по углам куба

$$d_{ср} = d_ч \cdot \left(3 \sqrt{\frac{\pi}{6 \cdot c_o}} - 1 \right) \quad (4)$$

и при тетраэдрическом расположении частиц

$$d_{ср} = d_ч \cdot \left(3 \sqrt{\frac{\pi \cdot \sqrt{2}}{6 \cdot c_o}} - 1 \right). \quad (5)$$

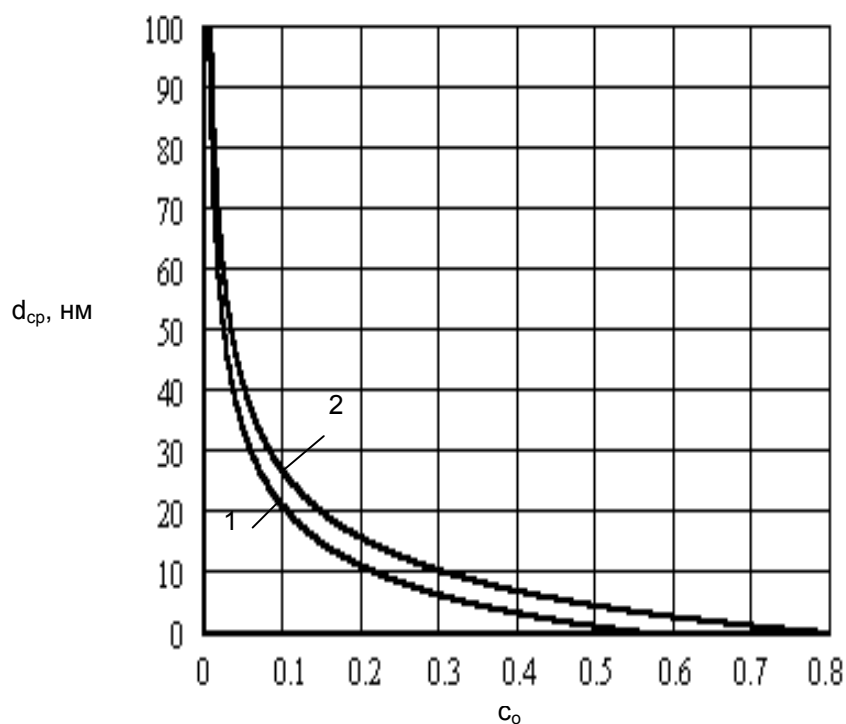


Рисунок 2 – Зависимость расстояния $d_{ср}$ между поверхностями частиц от объемной концентрации c_o УДП в связующей композиции при $d_ч = 35$ нм: 1- кубическое расположение частиц; 2- тетраэдрическое расположение частиц

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМОЛЯНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С ДОБАВКОЙ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПИРОУГЛЕРОДА

На рисунке 2 представлены результаты расчёта по формулам (4) и (5).

Согласно теории коагуляции Б.В. Дерягина, основанной на рассмотрении баланса сил притяжения и отталкивания, проявляющихся между частицами по мере их сближения, в случае, когда порядок расстояния между частицами становится меньше эффективного радиуса порядка $100 \text{ \AA}$ (10 нм) вандер-ваальсовых сил межмолекулярного взаимодействия, являющихся причиной коагуляции, силы притяжения становятся большими сил отталкивания. При расчете по формулам (4) и (5) расстоянию между поверхностями частиц $d_{cp} = 10 \text{ нм}$ соответствует при кубическом расположении частиц объемная концентрация 0,207 или массовая 0,281, а при тетраэдрическом, соответственно, объемная - 0,292 или массовая 0,382 (см. рис. 2). Установленной же экспериментально объемной критической концентрации 0,07-0,08 при условии равномерного распределения сферических частиц УДП в связующем соответствует расстояние между частицами при кубическом расположении 27 нм, а при тетраэдрическом, соответственно, 32 нм. Послед-

нее говорит лишь о том, что при приготовлении связующей композиции первичные агрегаты УДП не разрушаются, благодаря чему коагуляция связующего происходит достаточно низких объемных концентрациях порошка УДП.

Таким образом, из полученных данных можно извлечь следующие практические выводы. Увеличение объемной концентрации УДП более критического значения 7 - 8 %, ведет к резкому повышению вязкости, что, во-первых, соответствует началу перехода от текучей консистенции связующей композиции к пластической, во-вторых, соответствует моменту образования в связующем структурной сетки из частиц УДП. Кроме этого, приобретение связующей композицией пластических свойств уже требует для уплотнения смеси на ее основе и качественного заполнения оснастки, гарантирующих получение стержня или формы необходимого качества, более мощных, чем, например, вибрация или пескодувный процесс, средств уплотнения, таких как прессование, встряхивание и других.