

<https://doi.org/10.3176/oil.1985.3.12>

УДК 621.742.487-032.541  
552.58.08

Д. М. КУКУИ, В. В. ШЕВЧУК, В. А. СКВОРЦОВ,  
Р. Э. ИООНАС

## ВЛИЯНИЕ СЛАНЦЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СИЛИКАТНЫЕ ВЯЖУЩИЕ СИСТЕМЫ

В последние годы в литейном производстве страны все большее распространение получают технологические процессы, основанные на использовании жидкостекольных смесей. Их применение позволяет изготавливать формы и стержни низкой газотворности и повышенной точности из недефицитных и недорогих материалов. Однако этот метод имеет весьма существенный недостаток — затрудненную выбиваемость полученных отливок.

Для устранения этого недостатка создан ряд новых модифицированных силикатных связующих материалов, основывающихся на механическом смешении базового связующего с модифицирующими добавками: гидросилом [1], силикопеком [2], аморфным графитом, углями [3]. Однако действие этих связующих не удовлетворяет литейщиков. Второй путь облегчения выбиваемости жидкостекольных смесей — введение порошкообразных или жидких добавок непосредственно в смесь. Но, как показал опыт работы многих литейных цехов, применение практически всех известных снижающих прочность материалов не дает желаемых результатов.

Цель настоящего исследования — разработка легковыбиваемых жидкостекольных смесей, содержащих природные органоминеральные добавки. Изучался также механизм влияния этих добавок на процессы формирования и снижения прочности жидкостекольных смесей под воздействием контакта с расплавленным металлом. При выборе модифицирующей добавки мы исходили из рабочей гипотезы о том, что исследуемые материалы должны значительно расширять температурный интервал эффективного воздействия на процесс снижения прочности жидкостекольных смесей без ухудшения технологических свойств связующего. Этим требованиям больше всего отвечают сланцевые материалы.

При изучении физико-химических и технологических свойств жидкостекольных смесей были использованы минералы карбонатной группы прибалтийского горючего сланца (кукерсита): сланцевая порода (5,5—7,8% органического вещества), сланец (28—55% органического вещества) и кероген-70 (68—72% органического вещества). Крупность зерен от 0,16 до 1 мм. В качестве связующего материала применяли натриевое жидкое стекло модуля 2,0—3,1 с плотностью 1,45—1,50 г/см<sup>3</sup>.

Протекающие при твердении вяжущих систем и их температурной обработке процессы мы изучали с применением методов физико-химического анализа: дифференциально-термического (дериватограф системы Паулик-Паулик-Эрдей) и рентгеноструктурного (дифрактометр ДРФ-2,0 с медным антикатодом), а также при помощи ИК-спектроскопии (спектрофотометры UR-20 и Спеккорд 75 UR) и микроскопии (микроскоп МБС-2 со 104-кратным увеличением). Физико-механические свойства жидкостекольных смесей определяли стандартными методами в соответствии с ГОСТ 23409.0-78 — 23409.26-78.

## Твердение систем силикаты—сланцевые материалы

При изучении влияния количества и природы сланцевых материалов на скорость твердения исследуемых систем (рис. 1) было установлено, что активность систем возрастает с увеличением содержания в них сланцевых материалов, а также по мере уменьшения содержания органической составляющей в материале. Моделирование процессов взаимодействия горючих сланцев с вяжущими системами путем введения минералов, составляющих минеральную основу сланцев (кальцит, доломит, кремнезем и др.), в количествах, соответствующих их примерному природному содержанию, показало, что основное влияние на повышение активности вяжущей системы оказывают соединения кальция. Остальные составляющие минеральной части сланца на процессе твердения практически не сказываются.

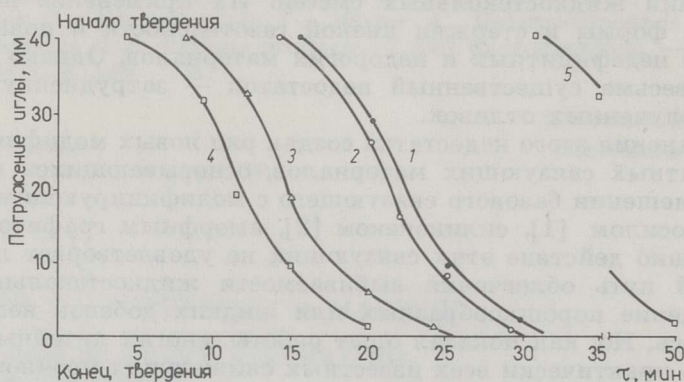


Рис. 1

Зависимость изменения скорости твердения системы ЖС—С от вида добавки и модуля силиката натрия: 1 — композиция без добавки, 2 — ЖС ( $M=3,0$ ) + кероген (2%), 3 — ЖС ( $M=3,0$ ) + сланец (2%), 4 — ЖС ( $M=3,0$ ) + порода (2%), 5 — ЖС ( $M=2,0$ ) + порода (2%)

Снижение модуля силиката натрия приводит к замедлению скорости взаимодействия компонентов (в 2 раза) и существенно изменяет характер твердения композиций. Это можно объяснить возрастанием растворимости основной составляющей компоненты отвердителя ( $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ) по мере повышения концентрации силиката натрия в растворе.

На рентгенограммах образцов композиций жидкое стекло—сланец (ЖС—С), отвердевающих под воздействием углекислого газа при  $20^\circ\text{C}$ , образования новых фаз не прослеживается. Проявляются лишь пики отражения исходных составляющих — карбонатов, кварца, ортоклаза и др., характерных для сланцевых материалов (рис. 2, а).

Рентгенограммы систем жидкое стекло—феррохромовый шлак—сланец (ЖС—ФХШ—С) носят более сложный характер (рис. 2, б). Здесь наряду с пиками отражения сланцевых материалов присутствуют дифракционные максимумы непрореагировавшего отвердителя, а также продуктов взаимодействия раствора силиката натрия с дисиликатом кальция и кальциевыми минералами сланцев. Зафиксировано также увеличение интенсивности дифракционной полосы отражения с максимумом  $3,00 \text{ \AA}$ , положение которой соответствует известной дифракционной картине для низкотемпературного тоберморитоподобного гидросиликата кальция. Интенсивность пика возрастает с увеличением содержания кальциевых соединений в составах кальциевых

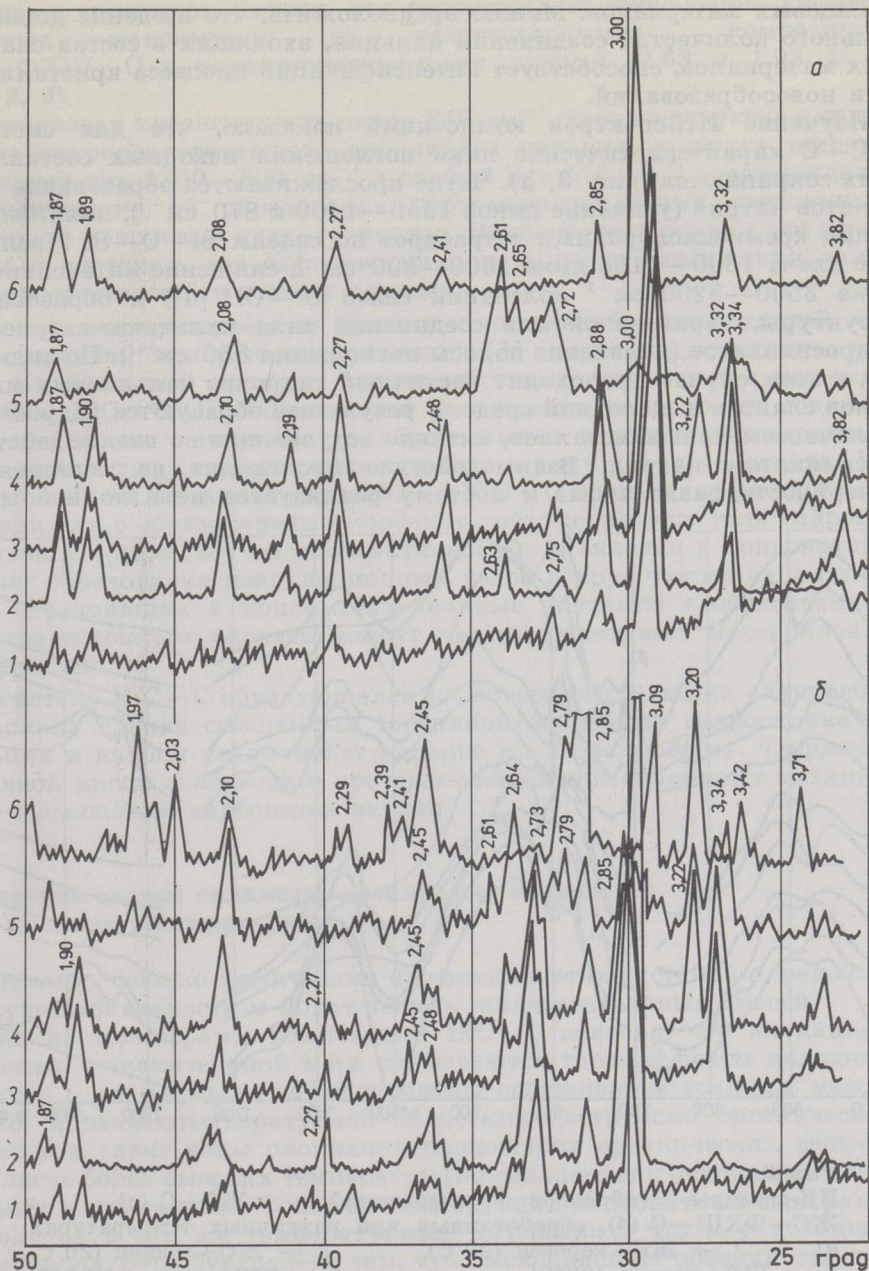


Рис. 2

Рентгенограммы образцов композиций ЖС—С (а) и ЖС—ФХШ—С (б), обработанных при различных температурах.  
 а: 1 — ЖС—кероген (20°С), 2 — ЖС—порода (20°С), 3 — ЖС—сланец (20°С), 4 — ЖС—порода (400°С), 5 — ЖС—порода (800°С), 6 — ЖС—порода (1200°С);  
 б: 1 — ЖС—ФХШ—кероген (20°С), 2 — ЖС—ФХШ—порода (20°С), 3 — ЖС—ФХШ—сланец (20°С), 4 — ЖС—ФХШ—сланец (400°С), 5 — ЖС—ФХШ—сланец (800°С), 6 — ЖС—ФХШ—сланец (1200°С)

сланцевых материалов. Можно предположить, что введение дополнительного количества соединений кальция, входящих в состав сланцевых материалов, способствует интенсификации процесса кристаллизации новообразований.

Изучение ИК-спектров композиций показало, что для системы ЖС—С характеристические пики поглощения исходных составляющих сохраняются (рис. 3, а). Четко прослеживаются образование карбонатов натрия (усиление пиков 1550—1400 и 870  $\text{см}^{-1}$ ), поликонденсация кремнекислородных тетраэдров по связям Si—O—Si (увеличение плеча 1300—1100 пика 1300—800  $\text{см}^{-1}$ , снижение интенсивности пика 3500—3200  $\text{см}^{-1}$  колебаний связи Si—OH [4]) и образование структуры, характерной для соединений типа кальциево-натриевых гидросиликатов (появление полосы поглощения 850  $\text{см}^{-1}$ ). По-видимому, в этом случае происходит частичный гидролиз кальциевых минералов сланцев в щелочной среде. В результате образуются гидроксиды щелочноземельных металлов, активно вступающие во взаимодействие с силикатом натрия. Взаимодействие происходит на обнаженной поверхности раздела фаз и поэтому реализуется не в полной мере.

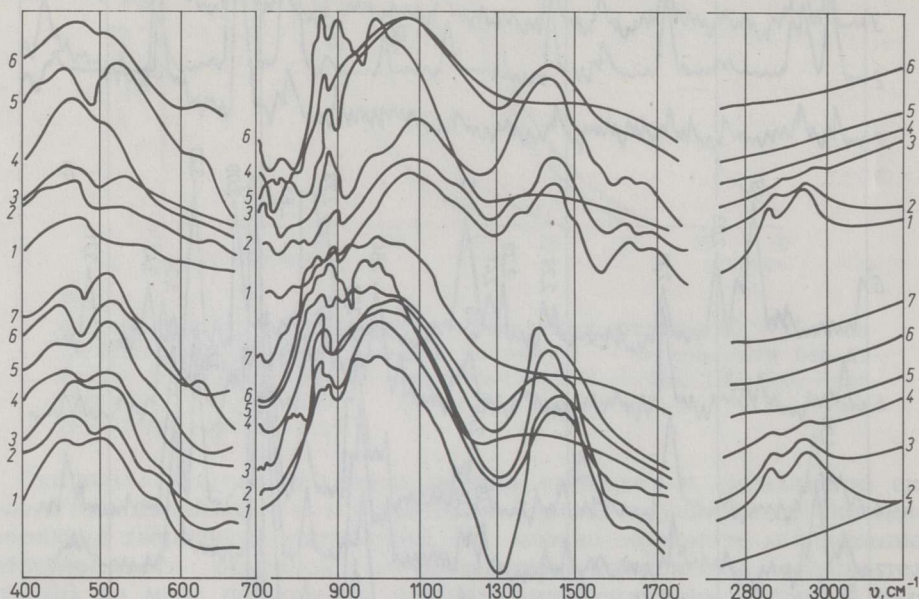


Рис. 3  
ИК-спектры образцов композиций ЖС—С (а) и ЖС—ФХШ—С (б), обработанных при различных температурах.  
а: 1 — ЖС+кероген (20°C), 2 — ЖС+сланец (20°C), 3 — ЖС+порода (20°C), 4 — ЖС+порода (400°C), 5 — ЖС+порода (800°C), 6 — ЖС+порода (1200°C);  
б: 1 — ЖС+ФХШ (20°C), 2 — ЖС+ФХШ+кероген (20°C), 3 — ЖС+ФХШ+сланец (20°C), 4 — ЖС+ФХШ+порода (20°C), 5 — ЖС+ФХШ+порода (400°C), 6 — ЖС+ФХШ+порода (800°C), 7 — ЖС+ФХШ+порода (1200°C)

При введении сланцевых минералов в состав композиции ЖС—ФХШ ИК-спектры принимают более сложный характер и наряду с характеристическими пиками исходной композиции на них появляются полосы поглощения продуктов взаимодействия вводимых компонентов (рис. 3, б). Здесь следует отметить исчезновение пика 1650  $\text{см}^{-1}$ , связанного со взаимодействием кальциевых соединений

сланцев с силикатом натрия. Это подтверждает уменьшение дифракционных максимумов на рентгенограммах композиций ЖС—ФХШ—С с характеристическими пиками (2,63 и 1,93 Å — рис. 2, б).

Одинаковая интенсивность пиков  $850\text{ см}^{-1}$ , характеризующая количество непрореагировавшего дисиликата кальция, а также широко размытый пик  $1300\text{—}800\text{ см}^{-1}$  и слабый пик  $570\text{ см}^{-1}$  подтверждают предположение об образовании тоберморитоподобных смешанных кальциево-натриевых гидросиликатов. Наиболее интенсивны эти изменения в системах, где зафиксировано повышение содержания кальциевых соединений в составе сланцев.

На основании полученных данных и положений существующей теории твердения минеральных вяжущих [5] можно предположить, что начальной стадией процесса взаимодействия компонентов в системах ЖС—С и ЖС—ФХШ—С является растворение кальциевых соединений сланцевых материалов с образованием зародышей гидратных фаз, количество которых увеличивается в ряду кероген—порода. На следующей стадии для систем ЖС—ФХШ—С происходит растворение отвердителя с образованием аморфного тоберморитового геля гидросиликатов. Он обладает высокой активностью и склонен к конденсации за счет образования коагуляционных узлов вокруг частиц наполнителей, переходящих в кристаллизационные контакты с образованием пространственного каркаса вокруг частиц сланцевых материалов и отвердителя.

В системе ЖС—С образующаяся на поверхности частиц сланцевого материала пленка смешанных тоберморитоподобных гидросиликатов кальция и натрия увеличивает адгезию их к связующему. Твердение основной массы связующего протекает по конденсационному механизму с выделением карбонатов натрия.

### Поведение систем силикаты—сланцевые материалы при высоких температурах

Протекание физико-химических процессов в этих системах определяет легкую выбиваемость и податливость жидкостекольных смесей.

Анализ термограмм композиций ЖС—С показал, что на данных системах в значительной мере сказываются термоэффекты исходных сланцев (рис. 4). Были зафиксированы сглаживание границы между низко- и высокотемпературной областями деструкции органических веществ и сдвиг зоны окончания разложения органических веществ в область более высоких температур (по сравнению с исходными сланцевыми материалами). Зона термодеструкции карбонатных минералов находится в тех же температурных интервалах, что и у исходных материалов. Это обусловлено тем, что имеющаяся на поверхности частиц сланца жидкостекольная оболочка разрушается под действием газов, образующихся при термоокислительной деструкции, и не препятствует дальнейшему разложению сланцевого материала.

При  $730\text{—}780^\circ\text{C}$  на термограммах наблюдаются четкие экзотермические эффекты, характерные для низкоосновных кальциево-натриевых гидросиликатов. Причем максимум термоэффектов сдвигается в область более высоких температур с увеличением содержания минеральной составляющей в сланцевом материале. Это свидетельствует о взаимодействии образующихся в процессе термодеструкции окислов с силикатом натрия. Эндотермический эффект для систем, включающих породу и сланец, при  $1130\text{—}1230^\circ\text{C}$  соответствует температуре плавления новообразований.

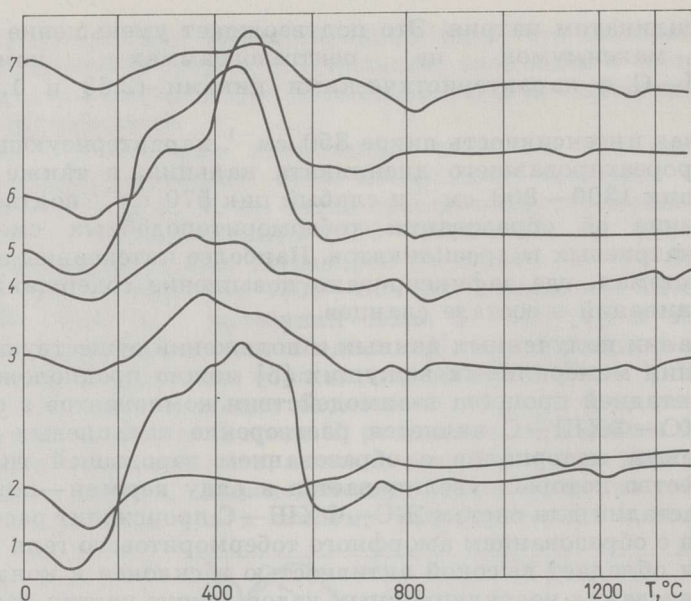


Рис. 4

Дериватограммы образцов композиций ЖС—ФХШ—С и ЖС—С, обработанных при 20°C: 1 — ЖС—ФХШ—кероген, 2 — ЖС—ФХШ, 3 — ЖС—ФХШ—сланец, 4 — ЖС—ФХШ—порода, 5 — ЖС—кероген, 6 — ЖС—сланец, 7 — ЖС—порода

В отличие от вяжущих систем ЖС—С, термограммы систем ЖС—ФХШ—С схожи с термограммами композиций ЖС—ФХШ, что связано со значительно меньшей прочностью оболочки силикатного связующего, отвердевшего при помощи ФХШ, чем при помощи углекислого газа. В связи с этим уже первые порции газа, выделившегося при термодеструкции органической составляющей, разрушают поверхность пленки связующего вокруг зерен сланца. Усиливаются экзотермические эффекты (730—780°C), характерные для низкоосновных кальциево-натриевых гидросиликатов. Плавление новообразований смещается в область более высоких температур (1190—1350°C).

Дополнительные данные о влиянии температуры обработки на изменения в рассматриваемых системах получены с помощью рентгеноструктурного и ИК-спектроскопического исследований. На рентгенограммах образцов композиций ЖС—С, прогретых до 400°C (рис. 2, б), появляется новая интенсивная полоса 3,22 Å и уменьшается интенсивность пика 2,88 Å. Это свидетельствует об образовании в системе, по-видимому, каркасных натрийкальциево-магниевых гидросиликатов. При прогреве до 800°C за счет полного разложения карбонатных минералов (исчезновение пиков 3,04, 2,27 и 2,10 Å) происходит образование соединений типа  $\text{Na}_2\text{O}_x\text{CaO}_y\text{SiO}_2$  (появляются пики 3,70 и 3,22 Å, дублетный пик 2,61 и 2,65 Å). Отмечено появление пиков 3,00, 2,72 и 1,69 Å, характерных для  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ . Обработка вяжущих систем при 1200°C (45 мин) приводит к образованию только двух фаз — смешанного натрийкальциево-магнезиевого силиката (3,32 и 3,20 Å) и небольшого количества геленита. С уменьшением содержания минеральной составляющей в сланцевых материалах характеристические пики на рентгенограммах исчезают, а сама система становится рентгеноаморфной (с керогеном).

Для композиций ЖС—ФХШ—С при высоких температурах (800—1200°C) доля непрореагировавшей минеральной части сланцев

и ФХШ (дикальций- и алюмосиликаты) увеличивается. Наряду с остатками дикальцийсиликата и каркасных натриево-кальциевых силикатов установлено образование псевдоволластонита (3,20, 2,79 и 1,96 Å) и аккерманита (2,87, 1,76 и 3,09 Å). С увеличением в составе сланцев доли алюмосиликатов отмечено увеличение образования геленита (2,85, 2,41 Å и др.).

ИК-спектроскопические исследования показали, что для систем ЖС—С при 400°C характерна термодеструкция органического вещества с образованием полукоксового остатка, близкого по структуре к графиту (исчезают пики поглощения связей СН-, СН<sub>2</sub>-, СН<sub>3</sub>-групп органической части — рис. 3, а). Исключение составляет система ЖС—кероген, где небольшая доля органического вещества сохраняется. Уменьшается интенсивность полос поглощения карбонатов (пик

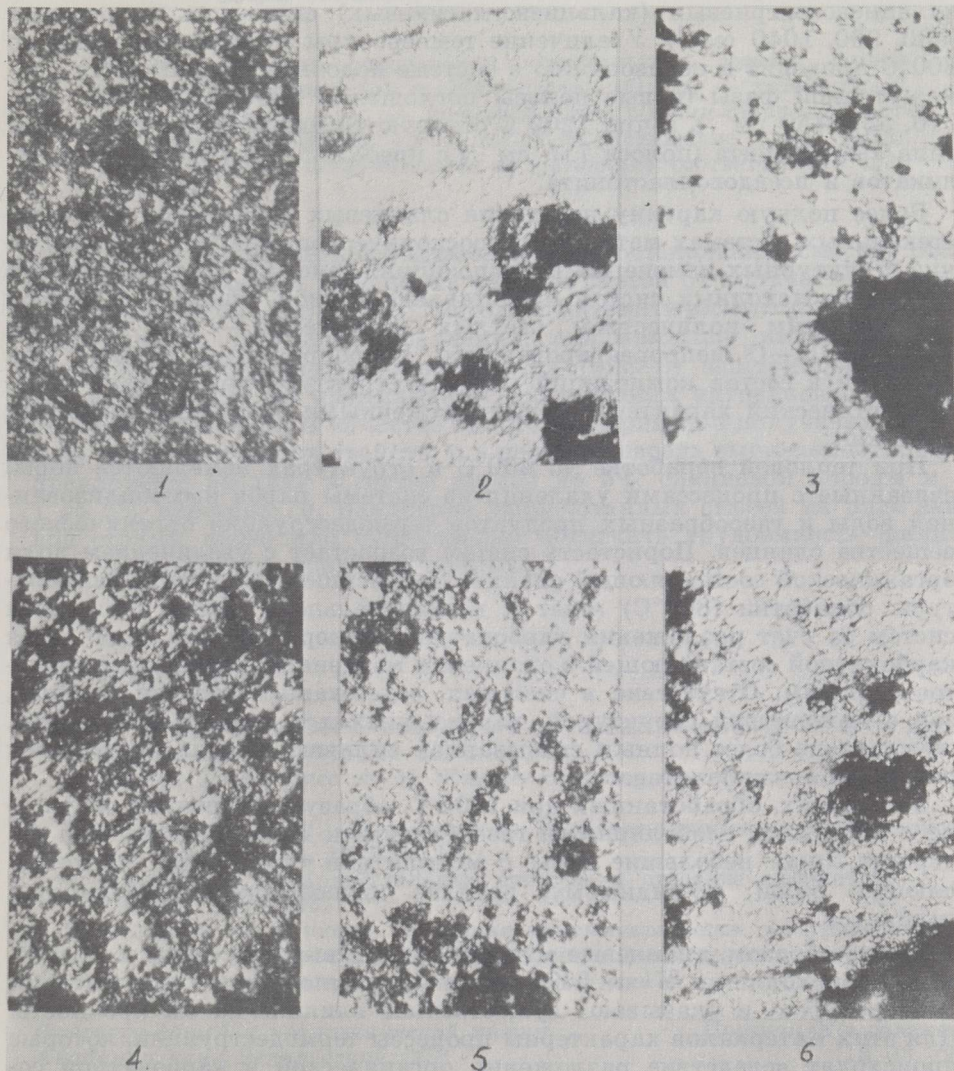


Рис. 5

Микроструктура вязущих систем ЖС—ФХШ—С, обработанных при различных температурах.

ЖС—ФХШ: 1 — 400, 2 — 800, 3 — 1200°C;

ЖС—ФХШ—сланец: 4 — 400, 5 — 800, 6 — 1200°C

1550—1400  $\text{см}^{-1}$ ), указывающая на частичное их разложение. При нагревании до 800°C в спектрах образцов преобладают две группы пиков поглощения — 710, 930, 995, 1080  $\text{см}^{-1}$  и 640, 530, 460  $\text{см}^{-1}$ , характерные для смешанных кальцийнатриево-магниевого силикатов. Все системы, за исключением системы ЖС—порода, декарбонизированы (отсутствует пик 1550—1400  $\text{см}^{-1}$ ). Обработка до 1200°C ведет к снижению степени конденсации кремнекислородных анионов образующихся соединений (уменьшение плеча 1300—1100 пика 1300—800  $\text{см}^{-1}$ ) и увеличению содержания кальциево-натриевых силикатов в зависимости от роста содержания минеральной составляющей в сланцевых материалах (пики 1080, 995, 930, 710, 640, 530, 460  $\text{см}^{-1}$ ).

Аналогичная картина присуща и композициям ЖС—ФХШ—С (рис. 3, б). Однако полосы поглощения, характерные для смешанных кальциево-натриевых (кальциево-магниевого) силикатов, возрастают (930, 960, 1040  $\text{см}^{-1}$ ). Увеличение температуры модифицирования до 800°C приводит к образованию в системе подобной волластониту промежуточной фазы (новые полосы поглощения 1090, 1020, 940, 910, 710, 530, 450  $\text{см}^{-1}$ ), а при 1200°C образуются циклические структуры типа аккерманита (полоса 715  $\text{см}^{-1}$ ) с преобладанием смешанных силикатов и псевдоволластонита.

Более полную картину поведения сланцевых материалов в жидкостекольных системах методом микроскопического анализа дало изучение структурных изменений в композициях (рис. 5). Установлено, что структура исходных систем представлена темной однородной массой с небольшим количеством светлых вкраплений — для систем ЖС—ФХШ—С непрореагировавшего феррохромового шлака. При введении в состав композиций сланцев структура приобретает монодоластический характер с ярко выраженными включениями частиц добавки.

При тепловой обработке до 400°C в структурах появляются поры, связанные с процессами удаления из системы паров иммобилизованной воды и газообразных продуктов термодеструкции органического вещества сланцев. Пористость систем возрастает с увеличением доли органической составляющей сланца. Дальнейшее увеличение температуры обработки (800°C) ведет к незначительному росту пористости систем за счет разложения карбонатных минералов. Чем выше доля карбонатной составляющей в сланцевом материале, тем больше пористость систем. Отсутствие в системах, содержащих добавки сланцев, зон с монолитной структурой, характерных для исходных образцов, обусловлено более полным связыванием силиката натрия продуктами разложения карбонатов.

В системах, обработанных при 1200°C, образуется прочная структура с крупными глобулярными газообразными включениями. Она содержит лишь небольшие зоны с монолитной структурой, представляющие собой, по-видимому, расплав низкоосновных смешанных силикатов.

Таким образом, сланцевые материалы активно участвуют в процессах, происходящих в жидкостекольных композициях при высоких температурах, и оказывают существенное влияние на их прочность. Для этих материалов характерны процессы термодеструкции, которые происходят вследствие разложения органической и карбонатной составляющих в широком диапазоне температур (200—1200°C) с преобладанием того или иного процесса в зависимости от состава сланцевого материала. В результате процессов термодеструкции разрушается прочность силикатной связи.

Материалы наших исследований легли в основу разработки опти-



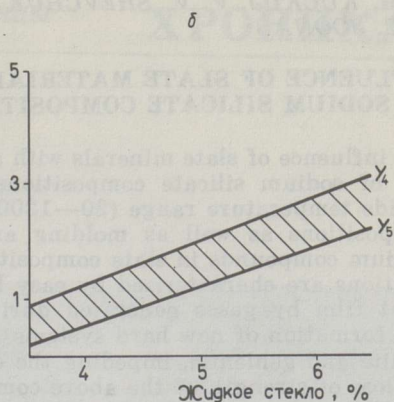
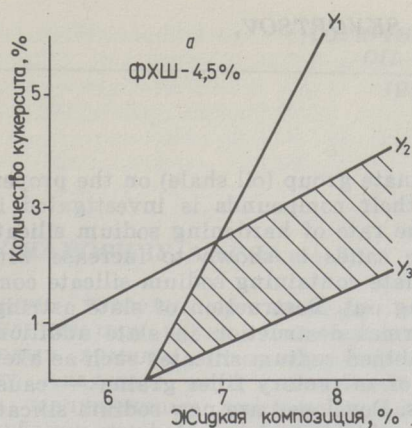


Рис. 6  
 Номограммы для определения оптимального состава систем ЖС—ФХШ—сланец (а) и ЖС—сланец (б):  $y_1$  — устойчивость пены ( $\geq 10$  мин),  $y_2, y_4$  — прочность через 60 мин твердения соответственно на сжатие ( $\geq 0,2$  МПа) и растяжение ( $\geq 0,1$  МПа),  $y_3, y_5$  — работа, затрачиваемая на выбивание, соответственно  $\leq 20$  и 40 Дж

мальных составов легковыбиваемых жидкостекольных смесей. Была изучена зависимость изменения свойств смесей от количества сланцевых материалов. Кроме того, методом математического планирования эксперимента получены уравнения, описывающие изменения этих свойств. В построенных номограммах (рис. 6) заштрихованная область указывает на оптимальные соотношения ингредиентов жидкостекольных смесей. В качестве одного из вариантов получения требуемых технологических свойств, и в первую очередь выбиваемости, было предложено вводить в состав смесей до 5% сланцевой породы и от 1 до 2% керогена-70. Внедрение разработанных смесей на ряде заводов страны позволило существенно облегчить трудоемкость финишных операций изготовления отливок.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 171994 (СССР). Связующий материал / Соколова В. А. и др. — Оpubл. в Б. И., 1965, № 12, с. 61.
2. Борсук П. А., Лясс А. М. Жидкие самотвердеющие смеси. — М., 1979, с. 197.
3. Липницкий А. М., Шелудяков В. Н. Легковыбиваемые жидкостекольные смеси. — Л., 1979, с. 12.
4. Лазарев А. М. Колебательные спектры и строение силикатов. — Л., 1968, с. 164—165.
5. Полак А. Ф. К теории твердения мономинеральных вяжущих веществ. — В кн.: Физико-химическая механика почв, грунтов, глин и строительных материалов. Ташкент, 1968, с. 473.

Институт общей и неорганической химии  
 Академии наук Белорусской ССР  
 г. Минск

Поступила в редакцию  
 13. 03. 1985

Белорусский политехнический институт  
 г. Минск  
 Научно-исследовательский институт сланцев  
 г. Кохтла-Ярве

D. M. KUCKUJ, V. V. SHEVCHUK, V. A. SKVORTSOV,  
R. E. JOONAS

## INFLUENCE OF SLATE MATERIALS ON SODIUM SILICATE COMPOSITIONS

The influence of slate minerals with a carbonate group (oil shale) on the properties of sodium silicate compositions and their compounds is investigated in a wide temperature range (20—1200°C). The rate of hardening sodium silicate compositions as well as molding and core sands is shown to increase with calcium compounds in slate compositions. Slate containing sodium silicate compositions are characterized by easy knocking out. Destruction of slate astringent film by gases generated during thermal destruction in slate additions and formation of new hard systems — combined sodium silicates such as akermanite and gehlenite, impeding the caking of refractory filler grains — cause the loss of strength of the above compounds. Developed are new sodium silicate molding and core sands with slate minerals which are knocked out.

*Academy of Sciences of the Byelorussian SSR,  
Institute of General and Inorganic Chemistry  
Minsk*

*Byelorussian Polytechnical Institute  
Minsk*

*Oil Shale Research Institute  
Kohtla-Järve*