

БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Д.М. Кукуй
Н.В. Андрианов

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА
ФОРМОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СМЕСИ

Допущено Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия для студентов специальности
«Машины и технология литейного производства»
учреждений, обеспечивающих получение высшего образования

Минск 2005

УДК 62/.74 (075.8)

ББК 34.61я7

К 89

Рецензенты:

директор Института технологии и металлов НАН Беларуси,

чл.-кор., д-р техн. наук, проф.

МАРУКОВИЧ ЕВГЕНИЙ ИГНАТЬЕВИЧ;

зав. каф. «Машины и технология литейного пр-ва»

Гомельского техн. ун-та, канд. техн. наук, доцент

РОВИН ЛЕОНИД ЕФИМОВИЧ

Кукуй Д.М.

К 89 Теория и технология литейного производства формовочные материалы и смеси Искусственная сушка горных пород: Учебн. пособие / Д.М. Кукуй, Н.В. Андрианов. – Мн.: БНТУ, 2005. – с.

ISBN 985-479-221-8.

В пособии приведены сведения об исходных материалах для формовочных и стержневых смесей, а также противопригарных покрытий, представлены современные направления синтеза смесей и контроля их качества. На основе существующих теорий пригарообразования рассмотрены различные методы борьбы с пригаром на поверхности отливок из черных и цветных металлов, а также основные экологические показатели литейных цехов в зависимости от вида используемых формовочных и стержневых смесей. Приведены основы процессов смесеприготовления и регенерации формовочных песков.

Издание предназначено для студентов, изучающих литейное производство, а также для аспирантов и инженеров, работающих в данной отрасли.

УДК 62/.74 (075.8)

ББК 34.61я7

ISBN 985-479-221-8

© Кукуй Д.М., Андрианов Н.В., 2005,

© БНТУ, 2005

ВВЕДЕНИЕ

Литейное производство является основной заготовительной базой современного машино-, станко-, автомобиле-, тракторостроения. Сегодня трудно представить отрасли, где отсутствовала бы необходимость в литых изделиях из различных сплавов. Поэтому неудивительно, что в вышеперечисленных отраслях промышленности доля литых изделий составляет 30-90%.

Из всего объема отливок более 80% изготавливается в так называемых разовых формах, для получения которых ежегодно тратится огромное количество самых разнообразных формовочных материалов, влияющих в конечном итоге на качество отливок.

И так было всегда, с первых шагов зарождения одной из древнейших на земле отрасли – литейного производства. Изучение древних цивилизаций, существовавших в различных районах земного шара, показало, что литейное дело было известно человеку более 5 тыс. лет назад. Первые отливки изготавливали из меди и бронзы, используя для плавки обычные костры, а литейные формы изготавливали путем выдалбливания в мягких каменных породах (известняк, песчаник, шифер и др.) полостей для отливки в них топоров, наконечников стрел, различных украшений. Развитие гончарного дела привело к появлению глиняной формы, что позволило изготавливать достаточно сложные отливки, так как с помощью лепки стало возможным усложнить форму литого изделия и даже украсить его орнаментом. В III тысячелетии до н.э. в Закавказье и в долине реки Инд для получения в отливках отверстий и внутренних полостей стали применять стержни, которые также изготавливались из пластичной глины с последующей их прокалкой. Очередным крупным шагом в усовершенствовании литейной формы было применение восковых моделей, которые положили начало современным технологиям изготовления отливок в оболочковых формах.

Изучение жизни и быта древнейших показало, что предки народов СНГ были знакомы с литьем бронзы и меди еще во II тысячелетии до н.э. Особенно большого искусства в изготовлении оружия и украшений из бронзы достигли литейщики народов, заселявших в XVI в. до н.э. территорию Грузии. Литейщики древнего государства Урарту слыли большими мастерами художественного литья и домашней утвари еще в XI-X вв. до н.э. Большого расцвета достигло литейное ре-

месло в IV – III вв. до н.э. в Скифском государстве, где особенно широко применялось литье по выплавляемым моделям для получения художественных отливок и украшений. Скифы применяли и постоянные каменные формы для литья наконечников стрел.

Принятие христианства в X в. послужило новым толчком в развитии литейного ремесла на Руси. При княжеских дворах, в монастырях появились мастерские, где отливали колокола, церковные двери, кресты, подсвечники и другие предметы церковного обихода. Наряду с этим для защиты феодальных княжеств и монастырей изготавливали оружие – топоры, секиры, ножи, наконечники стрел и копий. С образованием Московского государства новое развитие получило производство пушек и колоколов. Именно в это время появились шедевры литейного искусства – «Царь-пушка», отлитая Андреем Чоховым в 1586 г. (масса – 40 т, длина – 5,34 м, масса ядра – 2 т), «Царь-колокол», отлитый отцом и сыном Моториными в 1735 г. (масса – 200 т). Процесс изготовления форм для получения этих отливок уже содержал элементы современных технологий, а именно, специальные формовочные и стержневые смеси, выплавляемые модели, формовку по шаблонам с горизонтальной и вертикальной осями вращения и др. Именно это позволило не только получать высокое качество поверхности литых изделий, но и гарантировать требуемое звучание колоколов.

Дальнейшее развитие литейного производства связано с появлением чугуна, который был известен в Китае более 1000 лет тому назад, а в Европе стал применяться только в XI-XIV веках, когда начали строить маленькие шахтные печи, так называемые домницы. Свидетельством столь давнего использования чугуна в Китае служит дошедшая до нашего времени уникальная чугунная отливка Царя-льва, изготовленная в 954 г. Высота отливки более 5,5 м, длина более 5 м, а масса около 100 т. Между ногами литого гиганта свободно проезжала лошадь, запряженная в телегу.

В начале XVII в. в г.Москве отливали чугунные ядра, а при Иване Грозном началось производство чугунных пушек и колоколов. В Петровские времена была создана чугунолитейная промышленность на Урале, в центральных областях России, вблизи Петербурга. В это же время появились первые чугунолитейные мастерские на территории нынешней Беларуси.

Благодаря появлению в конце XVIII – начале XIX в. шахтных печей Батышева (прототип современной вагранки), литейное производство практически отделилось от металлургии и превратилось в заготовительную базу при производстве котлов, паровозов, станочного, кузнечного и прокатного оборудования. В этот период (1873 г.) была изготовлена самая крупная в мире чугунная отливка – шабот кузнечного молота (масса 620 т). Для ее изготовления вокруг формы было построено 14 вагранок, из которых чугун выпускался непосредственно в форму. Отливка остывала в форме 5 месяцев.

XVIII в. вошел в историю развития литейного производства не только как качественно новый этап в организации и изготовлении промышленных отливок. Он заложил основы развития крупного статуйного литья, начало которому положил Петр I, уделявший исключительно большое внимание украшению Петербурга. Для развития художественного литья Петр I приглашал иноземных мастеров, среди которых были Филипп Шпекле и К.Б. Растрелли. В 1764 г. в Петербурге при Академии художеств создается Литейный Дом, где получила образование замечательная плеяда русских мастеров статуейного литья: Василий Можалов, Иван Баженов, Никита Бирюков, Василий Екимов. В.Екимов был одним из выдающихся мастеров и создал шедевры статуейного литья. Это прежде всего памятник великому русскому полководцу А.В.Суворову, отлитый в 1801 г. по проекту М.Козловского, монументальный памятник Минину и Пожарскому по проекту скульптора И.П. Нартоса, поставленный в 1818 г. в Москве на Красной Площади, статуя Самсона по проекту И.Козловского (1801 г.), установленная в Петергофе, и многие другие. Значительное влияние на развитие художественного литья оказал скульптор Э.М.Фальконе – создатель знаменитого "Медного всадника" – конной скульптуры Петра I, над которой он работал в течение 12 лет, с 1766 по 1778 г. Последним талантливейшим скульптором-литейщиком при Литейном Доме Академии художеств был П.К. Клодт, создавший множество великолепных скульптур. Среди них памятник Карамзину (1861 г.), установленный в Симбирске, скульптурная группа из четырех коней на Аничковом мосту в Петербурге (1842 г.), памятник князю Владимиру в Киеве (1853 г.) и писателю-баснописцу Крылову в Петербурге (1855 г.) и другие. Всемирную известность русские литейщики приобрели в 1900 г., когда на Всемирной выставке в Париже высшую награду получил литой ажурный павильон, из-

готовленный на Каслинском заводе (Урал). Высота павильона 5 м. Сооружение состоит из 10 тыс. литых деталей, сочетающие мотивы многих национальных искусств. Этот павильон сохранился до сих пор и экспонируется в галерее искусств г. Екатеринбурга. Уникальными литыми скульптурами и решетками славится г. Санкт-Петербург и его окрестности, а также многие города России и Беларуси. Подобные примеры можно приводить в огромных количествах, но заинтересованным в изучении этого вопроса лучше всего обратиться к интересным литературным источникам [1-4].

Что касается развития литейного производства на территории Беларуси, то, еще во II-III вв. здесь производилось кричное железо, то настоящему литейные технологии получили развитие в послевоенные годы. Однако началось формирование в республике автомобилестроения и тракторостроения. Именно в этот период были построены мощные литейные комплексы Минских тракторного и автомобильного заводов, Гомсельмаша, Гомельского завода "Центролит" и др. Общий объем производства отливок в белорусских литейных цехах в 1980 г. превысил 1,2 млн. т в год, что выводило республику на одно из первых мест в мире по выпуску отливок на одного жителя. Этот относительный показатель характеризует не только энерговооруженность республиканского литейного производства, но и его широкие возможности по изготовлению как литых заготовок, так и самых разнообразных художественных отливок. В настоящее время производственные мощности более чем 70 литейных участков, цехов и заводов республики находятся на уровне 950 тыс. т отливок в год, в том числе чугунных – 700 тыс. т (75%), стальных – 180 тыс. т (19%), отливок из цветных сплавов – 70 тыс. т (6%). Для того, чтобы отливки отечественных производителей были конкурентоспособными не только на рынке СНГ, но и в дальнем зарубежье, необходимо стремиться к повышению качества и точности отливок. Качество отливок зависит от двух основных параметров: физико-механических свойств сплавов и точности изготовления формы. Учитывая то, что более 80% отливок изготавливается в разовых песчаных формах с использованием разовых стержней, именно формы и стержни, а также материалы, из которых они изготавливаются, определяют многие качественные показатели отливки: чистоту поверхности, отсутствие дефектов, геометрическую точность и др.

Кроме того, в основном формовочные и стержневые материалы формируют экологическую ситуацию как в литейных цехах, так и за

их пределами, что накладывает большую ответственность на их выбор и применение в составах смесей. Поэтому изучение материалов, используемых для изготовления формовочных и стержневых смесей, а также теоретических основ формирования их свойств и взаимодействия с расплавом является основой обеспечения качества литых деталей.

Для целенаправленного изучения формовочных материалов и контактных процессов на границе раздела «металл – форма» необходимо привлечение основных положений как фундаментальных наук (физики, химии, физической химии, математики, теплофизики) так и прикладных (механики, сопромата, деталей машин и др.). С учетом именно таких положений осуществлено изложение материалов учебного пособия. При этом использованы не только последние сведения о формовочных и стержневых материалах, но и основополагающая информация о них, изложенная в трудах таких классиков литейного материаловедения, как П.П. Берг, Б.Б. Гуляев, С.С. Жуковский, А.М. Лясс, И.В. Валисовский.

Учебный материал изложен в соответствии с программой дисциплины "Теория и технология литейного производства" для студентов, обучающихся по специальности I-36.02.01 "Машины и технология литейного производства", и может быть использована аспирантами и инженерно-техническими работниками литейного производства.

1. ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В ЛИТЕЙНОЙ ФОРМЕ ПРИ ЕЕ ИЗГОТОВЛЕНИИ И ЭКСПЛУАТАЦИИ

Известно, что процесс получения отливок в наиболее общем виде может быть представлен следующей кибернетической моделью (рис. 1.1) [5], из которой следует, что на качество отливки превалирующее влияние оказывает литейная форма. Ее качество в свою очередь зависит от параметров компонентов формовочной смеси, их количественного соотношения и технологий смесеприготовления.

Предназначение литейной формы заключается в том, что она должна обеспечивать формирование высококачественной отливки, отвечающей всем требованиям современных стандартов как по качеству поверхности, так и по геометрическим размерам, физико-механическим свойствам и структуре. Для решения этой задачи необходимо обеспечить технологически правильное протекание следующих процессов, связанных с взаимодействием литейной формы и расплавом, а затем – с отливкой:

- взаимодействие формы с расплавом. Длительность этого процесса составляет от долей секунды до нескольких секунд;
- взаимодействие формы с твердой коркой, образовавшейся на поверхности кристаллизующейся отливки. Длительность этого процесса колеблется от нескольких секунд до 1-2 мин;
- взаимодействие формы с затвердевшей, но не остывшей отливкой. Длительность этого процесса зависит от габаритных размеров массы отливки и формы, вида сплава и может колебаться от минут до часов;
- взаимодействие формы с отливкой в период ее охлаждения, также зависящее от габаритных размеров и массы отливки и формы, вида сплава. Длительность этого процесса может достигать нескольких суток.



Рис. 1.1. Кибернетическая модель процесса изготовления отливок

Важным с точки зрения формирования качественной отливки является то, что в течение всего периода формирования отливки в литейной форме происходят сложные физико-химические процессы, которые можно подразделить на:

- тепловые;
- газовые;
- физические;
- химические.

Но прежде чем более подробно рассмотреть эти процессы с точки зрения формирования требований к формовочным материалам, необходимо остановиться на основных процессах, происходящих с формовочными материалами до соприкосновения их с расплавом, т.е. на стадиях смешеприготовления и изготовления форм и стержней.

Только совокупное знание вышеперечисленных процессов и явлений позволяет уже на стадии проектирования литейной технологии, в том числе и с использованием систем автоматизированного проектирования (САПР), разрабатывать оптимальные составы формовочных и стержневых смесей, противопригарных покрытий, условий смесеприготовления, формовки, изготовления стержней, а также выбирать оптимальные параметры заливки, кристаллизации и охлаждения. Все это создает условия, обеспечивающие не только хорошее качество отливок, но и высокие экономические и экологические показатели работы литейного подразделения.

Любая формовочная или стержневая смесь в четырех основных состояниях (при выпуске из смесителя, уплотненная под действием собственной массы, принудительно уплотненная и упрочненная) обладает общими формальными признаками коллоидной системы – многофазностью и дисперсностью [6-9]. Классический вариант формовочной смеси – это трехфазная дисперсная система, включающая в свой состав твердую (наполнитель – 1), жидкую (связующий материал – 3) и газообразную (4) фазы (рис. 1.2). Опыт показывает, что важнейшим и универсальным технологическим свойством является прочность [9]. От нее зависит качество отливок, в том числе и их размерная точность, образование многих литейных дефектов. Учитывая то, что литейщики всегда имеют дело с прочностью как при комнатной температуре (в процессах смесеприготовления, формовки, сборки форм), так и при повышенных температурах (в процессах заливки форм, кристаллизации и охлаждения отливок), необходим универсальный подход и анализ формовочных материалов в широком диапазоне температур.

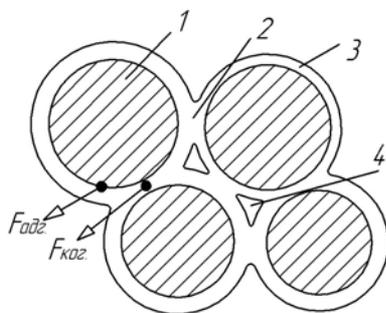


Рис. 1.2. Модель фрагмента формовочной смеси:

1 – наполнитель (твердая фаза); 2 – стыковая манжета; 3 – пленка связующего материала (жидкая фаза); 4 – поры смеси (газовая фаза)

При этом необходимо учитывать, что формовочные смеси соприкасаются с отливкой только одной поверхностью, в связи с чем находятся в более благоприятных тепловых условиях по сравнению со стержневыми смесями, которые соприкасаются с отливкой по всем своим поверхностям. Поэтому к стержневым смесям предъявляются повышенные требования как по термостойкости, так и по прочности при высоких температурах. Однако вне зависимости от вида смеси, основной целью процесса смесеприготовления является получение такой дисперсной системы, в которой жидкая фаза максимально равномерно распределена по поверхности твердой фазы (см. рис. 1.2). Приготовление формовочной смеси представляет собой процесс образования термодинамически устойчивой скелетной системы коагуляционного типа. При неизменном составе и отсутствии химических взаимодействий она обратима по прочности, т.е. может многократно разрушаться и восстанавливаться. Процесс перемешивания, следовательно, есть непрерывное разрушение и образование коагуляционных контактов, которое сопровождается ростом межфазной поверхности раздела «связующее – наполнитель», пропорциональным расходу энергии. Очевидно, что одним из критериев качества перемешивания может служить число контактов, образовавшихся в единице объема после уплотнения. Параллельно из отдельных компонентов идет образование связующей композиции – суспензии, эмульсии, коллоидного раствора. Из нее формируется оболочка вокруг зерен наполнителя. Второй процесс термодинамически намного выгоднее первого, поэтому на качество смеси он влияет в меньшей степени. Сама кинетика образования контактов сильно зависит от вязкости связующей композиции, смачивания на поверхности раздела «связующее – наполнитель», расхода энергии на перемешивание E (рис. 1.3).

При использовании маловязких связующих (смолы, жидкое стекло, лигносульфонаты) перемешивание требует небольших затрат энергии и времени, при вязких (глинистые суспензии) процесс становится высокоэнергоемким и состоит в образовании и "намазывании" глинистой пасты на зерна. Предел прочности коагуляционной структуры после уплотнения обычно не превышает 0,04-0,22 МПа для глинистых связующих и 0,001-0,01 МПа у смесей, не содержащих глин. В последних связующие в исходном состоянии не обладают заметными клеящими свойствами из-за малых значений адгезионной и когезионной прочности.

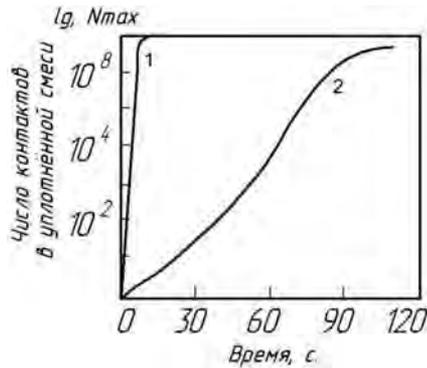


Рис. 1.3. Кинетика образования коагуляционных контактов:
 1 – жидкие связующие (скоростной шнековый смеситель): $E = 1,5 \cdot 10^{-3}$ кВт·ч/кг смеси; 2 – глинистая суспензия (бегуны периодического действия):
 $E = 1,5 \cdot 10^3$ кВт·ч/кг смеси

Смеси с комбинированными связующими, в состав которых входит глина, занимают промежуточное положение.

У сырых песчано-глинистых смесей структура остается коагуляционной и после уплотнения. В механических свойствах уплотненной сырой формы реализуются технологические возможности такой структуры. У остальных смесей коагуляционная структура переходит в фазовую со значительным ростом прочности.

Профессор С.С. Жуковский, обобщив современные представления о формировании прочности формовочных и стержневых смесей, наиболее полно классифицировал факторы, влияющие на этот параметр (рис. 1.4).

Определяющими являются количество и прочность контактов между зернами наполнителя и состояние оболочек связующего вещества на их поверхности (см. рис. 1.2). Прочность контактов зависит от размеров и конфигурации манжеты 2, образованной в зоне контакта соседних зерен наполнителя, и связанных с этим сил адгезии ($F_{адг}$) и когезии ($F_{ког}$). Адгезия – это связи, образованные на границе раздела двух и более разнородных фаз. В нашем случае - это поверхность зерна наполнителя и связующий материал. Когезия – это связи, образующиеся внутри одной фазы, например в связующем материале и наполнителе. Совершенно естественно, что указанные связи формируют соответственно адгезионную ($\sigma_{адг}$) и коге-

зионную ($\sigma_{\text{ког}}$) прочность. В связи с этим прочность любой смеси (σ) в общем виде можно представить так:

$$\sigma = \sum \sigma_{\text{адг}} + \sum \sigma_{\text{ког}}^{\text{см}} + \sum \sigma_{\text{ког}}, \quad (1.1)$$

где $\sum \sigma_{\text{адг}}$ – суммарная адгезионная прочность контактов связующего и наполнителя;

$\sum \sigma_{\text{ког}}^{\text{см}}$ – суммарная когезионная прочность пленки связующего материала;

$\sum \sigma_{\text{ког}}$ – суммарная когезионная прочность зерен наполнителя.



Рис. 1.4. Факторы, влияющие на прочность формовочных смесей

Учитывая то, что когезионная прочность наполнителя на порядки превышает когезионную прочность связующего, а также адгезионную прочность, этот показатель обычно не рассматривается, а учитываются лишь поверхностные свойства наполнителя, существенно влияющие на $\sum \sigma_{\text{адг}}$.

Основными факторами, влияющими на адгезионную прочность, являются:

- молекулярные силы, действующие между поверхностью наполнителя и связующим материалом (силы Ван-дер-Ваальса);
- химические реакции между связующим и поверхностью наполнителя, результатом которых может быть образование химических связей.

Учитывая, что поверхность кварцевого наполнителя всегда "покрыта" гидроксильными группами (–ОН) и гидратными оболочками, протекание процесса образования адгезионных связей возможно по следующим схемам [9] (рис. 1.5).

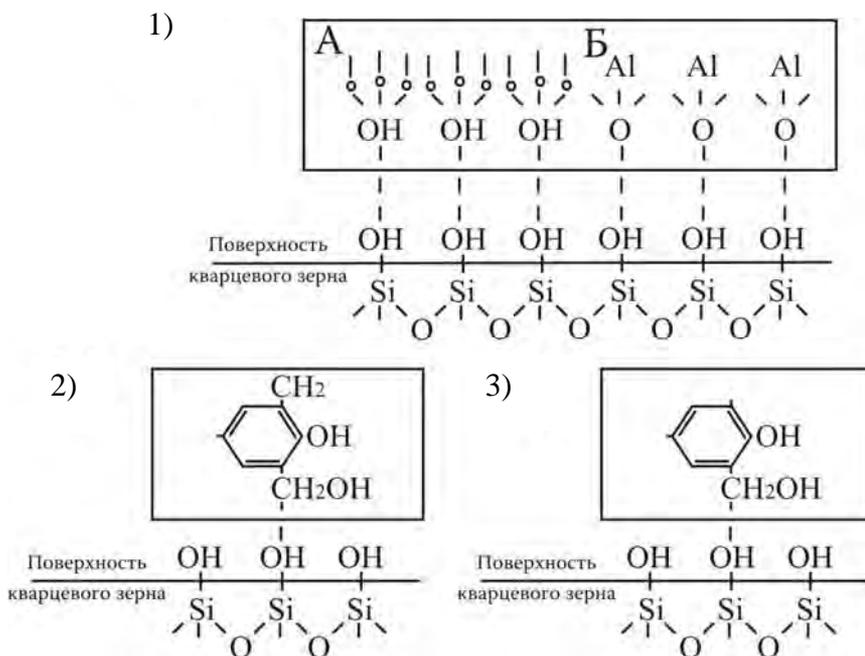


Рис. 1.5. Взаимодействие различных связующих материалов с поверхностью кварцевого зерна:

- 1 – глиняный связующий материал (А – кремнекислородные тетраэдры глины; В – октаэдры с алюминием глины); 2 – синтетический смоляной связующий материал (--- водородная связь); 3 – синтетический смоляной связующий материал (- ионная или химическая связь)

Наиболее прочными являются химические связи, образованные по схеме 3, для реализации которых рядом авторов предлагается осуществление так называемого процесса аппретирования песка, т.е. его предварительной химической активации с целью придания ему существенно большего химического сродства к связующему материалу. Как следует из схемы (см. рис. 1.5), наряду с наполнителем на процесс формирования адгезионных контактов оказывают влияние и количество связующего материала, его поверхностные свойства и в первую очередь поверхностное натяжение (σ_{12}) и смачиваемость (Θ). В соответствии с известным уравнением Дюпре величина адгезии между жидкой и твердой фазами может быть определена из соотношения

$$A_{\text{адг}} = \sigma_{12} + \sigma_{13} - \sigma_{23}. \quad (1.2)$$

Учитывая закон Юнга для условий равновесия спокойно лежащей на твердой поверхности капли: $\sigma_{13} - \sigma_{23} = \sigma_{12} \cos \Theta$, уравнение (1.2) выглядит следующим образом:

$$A_{\text{адг}} = \sigma_{12}(1 + \cos \Theta), \quad (1.3)$$

где Θ – краевой угол смачивания твердого тела жидкостью.

Величину $\cos \Theta$ называют смачиваемостью. Ее определяют так же, как и σ_{12} , экспериментально. Знак $\cos \Theta$ определяют знаком разности $\sigma_{12} - \sigma_{23}$. Если разность положительная, то $0^\circ \leq \Theta \leq 90^\circ$ и $I \geq \cos \Theta$ (рис. 1.6).

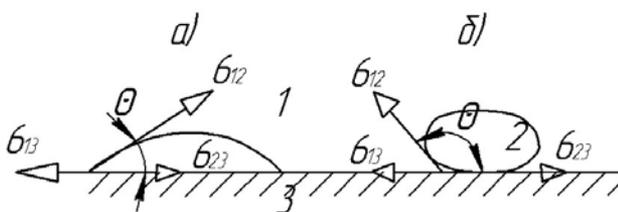


Рис. 1.6. Формы капли связующего на поверхности кварцевого наполнителя:
а) смачиваемые поверхности. $\Theta < 90^\circ$; б) не смачиваемые поверхности $\Theta > 90^\circ$;
1 – газ (воздух); 2 – жидкость (связующий материал); 3 – твердое тело
(поверхность наполнителя)

Это соответствует условию смачивания поверхности наполнителя жидким связующим материалом. Если разность отрицательная, то смачивание отсутствует, что является неприемлемым для обеспечения эффективного процесса перемешивания компонентов и получения идеальной модели смеси (см. рис. 1.2).

Исходя из (1.2), (1.3), полное смачивание (т.е. когда $\Theta = 0^\circ$, а $\cos \Theta = 1$) может характеризоваться работой адгезии:

$$A_{\text{адг}} = 2 \sigma_{12}. \quad (1.4)$$

Это условие может быть соблюдено только лишь тогда, когда соприкасающиеся фазы однородны, т.е. фактически в этом случае речь идет о когезионной прочности, а формулу (1.4) можно с полным основанием представить как работу когезии, т.е.

$$A_{\text{ког}} = 2\sigma_{12}. \quad (1.5)$$

Таким образом, увеличивая поверхностное натяжение жидкого связующего материала, можно повышать его когезионную прочность во влажном состоянии и увеличивать тем самым сырую прочность ($\sigma_{\text{сж}}$) формовочной или стержневой смеси. В сухом же состоянии на когезионную прочность оказывает влияние ряд факторов и в первую очередь химическая природа связующего и продуктов его отверждения, а также дефекты и напряжения, возникающие в пленке связующего в процессе его отверждения.

Известно, что для достижения максимальной прочности при минимальном расходе связующего необходима такая оптимальная толщина пленки связующего на зернах наполнителя, чтобы формировалось максимальное количество адгезионных контактов, а в межзерновых пространствах образовывались стыковые манжеты. Для связующих, применяемых в литейном производстве, оптимальная толщина пленки связующего находится в пределах 10-30 мкм. На равномерность распределения связующего по зернам наполнителя наряду с поверхностным натяжением и краевым углом смачивания существенное влияние оказывает и вязкость связующего. Чем меньше этот параметр, тем при меньшей толщине пленки образуются стыковые манжеты, что позволяет сократить расход связующего материала и обеспечить максимально возможную прочность

смеси. Увеличение толщины пленки связующего, нанесенного на поверхность зерен наполнителя, приводит к возникновению в ней различных напряжений и, как следствие, к снижению адгезионной и когезионной прочности и собственно прочности смеси.

Рассмотренные выше факторы – это лишь часть причин, влияющих на формирование прочности смеси. Наряду с ними на этот параметр оказывают влияние конфигурация зерен наполнителя, их взаимное расположение (упаковка зерен), равномерность распределения связующего по поверхности зерен, факторы внешнего воздействия (давление, температура, влажность) и много других.

Но первым этапом формирования свойств смеси является процесс перемешивания компонентов, когда осуществляется их равномерное распределение в объеме смеси и формирование на поверхности наполнителя оболочки связующего материала. На этой стадии создается структура, качество которой наряду со свойствами исходных материалов, определяют свойства упрочненной смеси. Более подробно результаты теоретических и экспериментальных исследований по влиянию различных параметров на эффективность процесса смесеприготовления изложены в разделе 8.

Очевидным является тот факт, что в разрыхленном состоянии любая формовочная или стержневая смесь сразу после окончания процесса смесеприготовления имеет очень низкую прочность. Однако в процессе уплотнения смеси прочность должна повышаться до такой величины, чтобы обеспечить качественное изготовление, транспортировку, сборку форм и стержней без трещин и поломок. Именно на эти прочностные свойства необходимо ориентироваться при разработке новых смесей или корректировке уже применяемых составов. Для того чтобы квалифицированно представлять, какова должна быть абсолютная прочность формы или стержня, необходимо знать, каким нагрузкам они подвергаются в процессе выполнения различных технологических операций (табл. 1.1, 1.2) [9]. В крупносерийном и массовом производстве отливок наиболее опасными операциями при изготовлении форм являются протяжка модели, удары и толчки при кантовке, передаче с позиции на позицию, сборке; динамические нагрузки при разгоне, сталкивании собранной формы на конвейер.

Таблица 1.1

Схема нагружения для форм

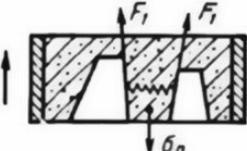
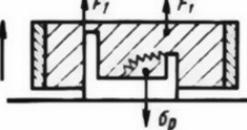
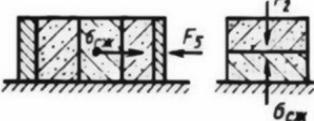
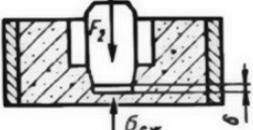
Технологическая операция	Схема нагружения	Вид нагружения
Протяжка модели		Растяжение
Разгон или остановка опоки		Растяжение
Сборка, кантовка		Изгиб
Протяжка модели с перекосом		Растяжение
Сборка и транспортировка безопочных форм		Сжатие
Установка стержня		Растяжение
Заливка		

Таблица 1.2

Схема нагружения для стержней

Технологическая операция	Схема нагружения	Вид нагружения
<p>Извлечение из ящика</p> <p>(массовое производство)</p> <p>(единичное и серийное)</p>		<p>Растяжение</p> <p>Изгиб</p> <p>Растяжение</p> <p>Сдвиг</p>
<p>Транспортировка стержней</p>		<p>Изгиб</p>
<p>Сборка</p>		<p>Изгиб</p>
<p>Заливка</p>		<p>Изгиб</p>

Для стержней требования к прочностным свойствам связаны с поломками при извлечении из оснастки, транспортировке, сборке и заливке формы расплавом. В отличие от формовочных смесей, подвергаемых в основном сжимающим и растягивающим напряжениям, в стержневых смесях преобладают напряжения изгиба.

Опыт показывает, что в массовом производстве отливок прочностные показатели песчано-глинистых смесей для различных методов формовки должны иметь следующие пределы (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Прочностные показатели формовочных смесей

Способ уплотнения	Прочность на сжатие, $\sigma_{сж}$, МПа
Встряхивающий	0,04-0,06
Встряхивание с подпрессовкой	0,06-0,09
Прессование	0,06-0,11
Пескодупно-прессовый (безопочная формовка)	0,11-0,25
Воздушно-прессовый (Сейатсу-процесс)	0,12-0,25
Воздушно-импульсный	0,05-0,12
Газоимпульсный	0,08-0,20

Прочностные показатели стержневых смесей зависят не столько от способа изготовления, сколько от состава и типа смеси. Так, для CO_2 -процесса максимальная прочность смеси после отверждения может достигать $\sigma_{сж} = 1,2 \dots 1,5$ МПа. Такого же показателя достигают и отвержденные стержни из жидких самотвердеющих смесей (ЖСС). В то же время песчано-смоляные холодно-твердеющие смеси (ХТС) могут достигать прочности после отверждения $\sigma_p = 2,5 \dots 3,0$ МПа.

В 9 и 10 разделах более подробно изложены составы формовочных и стержневых смесей и показаны основные закономерности формирования их свойств.

Наиболее сложные физико-химические процессы в формовочных и стержневых смесях происходят в период заливки сплава в форму, затвердевания и охлаждения отливки. С момента попадания первой порции жидкого металла в форму начинается тепловое

взаимодействие между отливкой и формой, которое сопровождается нагревом формы и массопереносом некоторых составляющих формы или стержня, а также продуктов их тепловой трансформации [11]. В процессе формирования отливки металл выделяет, а форма и стержень поглощают теплоту: физическую (около 20%), кристаллизации (около 70%) и фазовых превращений (до 5%) [12]. По мере прогрева стенки формы происходит испарение свободной и связанной влаги (при 100-150 °С), выделение кристаллогидратной и конституционной влаги (150-600 °С), деструкция органических и разложение неорганических веществ, полиморфные превращения в кварце и глине, выделение газов при испарении и деструкции связующих, физико-химические процессы взаимодействия между расплавом и материалом формы и стержня, механическое воздействие расплава на поверхностные слои формы и формирование в них напряжений [8]. Протекание всех этих процессов оказывает влияние в первую очередь на качество поверхности отливки.

Принимая соответствующие начальные и граничные условия теплообмена отливки и формы, можно определить тепловые потоки в любой части системы «отливка – форма». Исследования показали, что тепловой поток в поверхностном слое формы достигает $8 \cdot 10^6$ ккал/м²·ч. Он определяется главным образом теплофизическими свойствами формовочных материалов, в меньшей степени – толщиной слоя покрытия и не зависит от свойств металла отливки. Следует отметить, что параллельно тепловому происходит и механическое воздействие потока расплава на форму, приводящее к образованию таких дефектов, как засоры, просечки, обвалы, ужимины, пригар.

При заливке жидкого сплава форма воспринимает ферростатическое давление и гидравлический удар, под влиянием которых возникают отрывающие, срезающие или сжимающие усилия. Величина напряжений среза или отрыва зерна зависит от скоростного напора потока сплава в поверхностных слоях: $\rho \cdot V^2/2$, где ρ – плотность сплава, V – скорость потока.

Если $\rho \cdot V^2/2 > \sigma_{\text{ср}}^t$ (где $\sigma_{\text{ср}}^t$ – поверхностная прочность формы при высоких температурах), то произойдет отрыв и смыв зерна с поверхности. Чаще всего это происходит при движении сплава в литниковых каналах, где скорости потока максимальны. Аналогичный эффект возможен и в полости формы в тех случаях, когда неправильно сконструирована отливка и литниковая система. Подобное

разрушение облицовочных слоев формы может происходить под действием "теплового удара", который обусловлен взрывным характером испарения воды, выгорания связующих и добавок смеси и, следовательно, приводит к образованию рыхлой и пористой структуры форм и стержней.

Термостойкость поверхностного слоя формы зависит главным образом от структуры, прочности и тепловой аккумуляции наполнителя. Поэтому термостойкость рабочей поверхности формы можно изменять путем подбора соответствующих покрытий, наполнителей и связующих материалов.

В процессе прогрева формы происходит разупрочнение ее поверхностных слоев из-за деструкции связующего. Если к моменту разупрочнения формы не образуется достаточно толстая корка затвердевшего сплава, способная выдержать гидростатическое давление расплава, то произойдет деформация корки в сторону формы. Это вызовет появление подутости, т.е. увеличение толщины стенки отливки, или вообще нарушение конфигурационной и размерной точности.

При прогреве форм и стержней в их поверхностных слоях возникают напряжения, вызванные тепловым расширением, особенно в формах и стержнях из ХТС с синтетическими смолами. Эти напряжения могут привести к возникновению трещин. Приливы на поверхности отливки, вызванные затеканием металла в трещины, называют просечками.

Для борьбы с просечками кроме осуществления мероприятий, направленных на уменьшение развиваемых напряжений, необходимо вводить в смесь добавки, увеличивающие ее теплоаккумулирующую способность, что ускоряет затвердевание металла (например, пылевидную фракцию железных оксидов).

Наибольшие проблемы возникают при появлении дефектов, связанных с поверхностным отслоением формы (рис. 1.7) и называемых ужиминами [8].

В процессе заполнения полости формы сплавом ее верхние и боковые стенки прогреваются за счет теплового излучения и конвекции. В процессе прогрева поверхностные слои нагреваются до высоких температур и теряют влагу. Большая часть паров воды фильтруется в толщу формы, где конденсируется в зоне низких температур. Влажность в ней (W) резко возрастает и значительно превышает начальное ее значение (W_0). В этой зоне прочность сме-

си резко падает. Зона повышенной влажности в процессе прогрева перемещается в глубь стенки формы. При этом увеличивается толщина сухого слоя. В процессе прогрева этого слоя происходит его термическое расширение, которое заторможено более холодными слоями. Поэтому в поверхностном слое возникают сжимающие напряжения. Они особенно велики в слое, прогретом до температур выше 573 °С, так как в нем происходит полиморфное превращение α -кварц \rightarrow β -кварц, сопровождающееся увеличением объема.

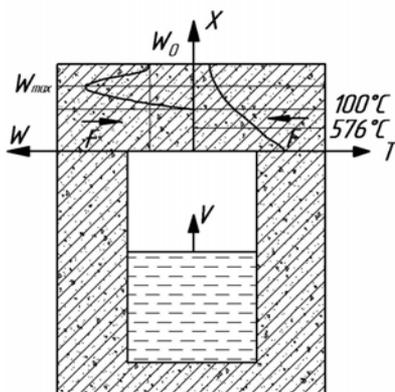


Рис. 1.7. Схема образования ужимин

Поверхностный слой формы испытывает под действием напряжений деформацию продольного изгиба. Если изгибающие напряжения при $\sigma = M/K$ (здесь K – момент сопротивления слоя смеси; M – изгибающий момент) превышают прочность сухого слоя на изгиб, то произойдет отслоение слоя смеси и образуется ужимина, изображенная на рис. 1.8.

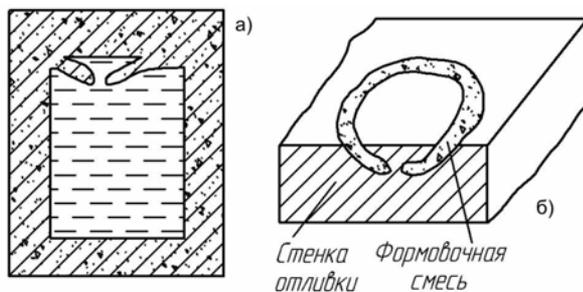


Рис. 1.8. Механизм образования (а) и общий вид (б) ужимины

Чем больше толщина высушенного слоя, тем больше K и, следовательно, меньше вероятность отслоения. Поэтому повышение теплопроводности смеси – один из методов борьбы с ужимами. С целью увеличения K на поверхность формы наносят рифление, которое часто используют для предотвращения этого вида брака на практике (рис. 1.9).

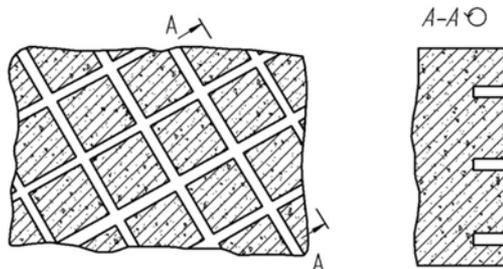


Рис. 1.9. Рифление на поверхности формы

Для снижения интенсивности прогрева формы в процессе заливки уменьшают степень черноты поверхности формы, окрашивая ее в белый цвет или покрывая, например, алюминиевой фольгой.

Для уменьшения величины напряжений необходимо увеличить пластичность или деформационную способность смеси. Для этой цели применяют песок с рассредоточенной структурой и угловатой формой зерен, который лучше деформируется, чем песок с концентрированной основой и округлыми зёрнами. В смесь добавляют легко выгорающие или плавящиеся добавки (каменный уголь, торф, опилки, древесную муку, битум, мазут, пеки и т.п.).

Смеси с повышенной прочностью необходимо применять в сухом состоянии. Продолжительность заполнения формы должна быть меньше времени отслоения поверхностных слоев. Ужимы чаще всего образуются при литье в сырые формы, но иногда возникают и при литье в сухие формы.

Физико-химические процессы взаимодействия расплава и поверхностных слоев формы приводят к образованию пригара на поверхности отливки. В результате тепловых, механических и физико-химических процессов на границе «расплав – форма» на поверхности отливки образуется более или менее прочно связанный с ней пригарный слой, состоящий из прожилок сплава, частиц смеси и

продуктов их взаимодействия. Вид брака, связанный с образованием трудноудаляемого пригарного слоя, называется пригаром. Схема пригарного слоя на поверхности отливки показана на рис. 1.10.

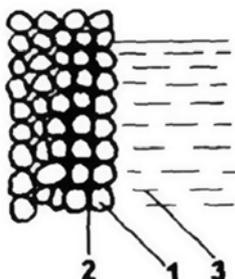


Рис. 1.10. Схема строения пригарного слоя:
1 – зерна кварца; 2 – прожилки расплава; 3 – жидкий расплав

Видно, что пригарный слой состоит из зерен кварца 1, окруженных пленками расплава 2, соединений $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ и др. В разделе 5 более подробно описаны механизмы образования различных видов пригара и методы борьбы с этим дефектом отливок.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ФОРМОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исходя из теоретических положений о формировании свойств формовочных и стержневых смесей, а также процессов, происходящих в литейной форме при ее изготовлении и эксплуатации, сделаем вывод, что основное влияние на качество будущей отливки оказывают исходные формовочные материалы. Учитывая огромное многообразие материалов, используемых для приготовления смесей и противопригарных красок, в зависимости от выполняемых функций их укрупненно можно разделить на три основные группы:

- основная огнеупорная часть, называемая наполнителем;
- связующие материалы, служащие для придания смесям требуемой прочности;
- вспомогательные материалы (добавки), выполняющие функции отвердителей, поверхностно-активных веществ (ПАВ), противопригарных и противожужиминных материалов, а также компонен-

тов, способных регулировать такие свойства смесей, как пористость, податливость, прилипаемость, текучесть, теплоаккумулирующую способность, выбиваемость и т.д.

В зависимости от вида сплава, габаритных размеров отливки, ее сложности и серийности производства ко всем составляющим смесей и к смесям в целом предъявляются самые разнообразные требования, но общими для всех являются:

- высокая огнеупорность и термостойкость;
- инертность к расплавленному сплаву;
- низкая газотворная способность;
- экологическая безопасность;
- экономическая целесообразность их применения в конкретном технологическом процессе.

Более подробная характеристика основных наполнителей формовочных смесей и противопригарных красок приведена в разделе 3.

Одним из основных показателей, определяющих области использования наполнителя, является его температура плавления или огнеупорность. Так, если у кварцевых песков температура плавления находится в пределах 1550-1713 °С в зависимости от степени чистоты материала, а у оливиновых минералов – 1750-1860 °С, то у цирконовых песков этот показатель превышает 2000 °С. Учитывая это, кварцевые наполнители наиболее эффективно использовались в смесях, служащих для изготовления чугунных отливок. А такие огнеупорные наполнители, как оливиновые и цирконовые пески, – для получения стальных и крупных чугунных отливок. Не менее важным свойством наполнителей с точки зрения протекания процессов кристаллизации отливок являются такие теплофизические характеристики, как теплоемкость, теплопроводность, теплоаккумулирующая способность.

Для связующих материалов, формирующих прочностные свойства смесей и красок в исходном и нагретом состояниях, также существует ряд характеристик, определяющих качество и возможность использования связующих в тех или иных технологиях изготовления форм, стержней и противопригарных красок. В разделе 4 представлены современная классификационная система связующих материалов, их основные свойства и области применения.

Что касается добавок, то этому классу вспомогательных материалов иногда незаслуженно уделяется мало внимания. Вместе с

тем они играют существенную роль при формировании свойств смесей и красок и оказывают большое влияние на качество отливок. Многообразные вспомогательные материалы можно классифицировать по областям применения следующим образом:

а) для использования в составах формовочных и стержневых смесей в качестве отвердителей, материалов, регулирующих механические, технологические, теплофизические свойства, а также снижающих трудоемкость изготовления отливок;

б) для использования в составах противопопригарных красок в качестве отвердителей, растворителей и регуляторов технологических свойств;

в) для изготовления специальных составов, используемых в технологиях изготовления и сборки форм (замазки, клеи, натирки, жгуты и т.д.).

Только изучение свойств и возможностей исходных формовочных материалов позволяет осуществлять правильный синтез смесей с заранее заданными свойствами, гарантирующими высокое качество отливок.

3. НАПОЛНИТЕЛИ ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ

Как известно, наполнители представляют собой огнеупорную основу формовочных и стержневых смесей, а также противопопригарных красок. В связи с этим они влияют как на качество литейной формы или стержня, так и на саму отливку. Поэтому наполнители должны быть прежде всего тугоплавкими, термостойкими, химически инертными, металлофобными, т.е. химически инертными к жидким сплавам, с незначительным объемным расширением в процессе нагревания.

Учитывая, что основным показателем наполнителей является их огнеупорность, они могут быть разделены на три основные группы (табл. 3.1):

- высокоогнеупорные с температурой плавления более 1800 °С;
- среднеогнеупорные с температурой плавления 1600-1800 °С;
- огнеупорные с температурой плавления 1200-1600 °С.

Физико-химические свойства наполнителей определяются их внутренним (кристаллическим или аморфным) строением. Для кристаллических соединений определяющим является строение кристаллической решетки, форма и структура ее элементарной ячейки.

Таблица 3.1

Классификационные характеристики наполнителей

Огнеупорность наполнителя	Минерал	Температура плавления, °С	Удельная теплоемкость при 100 °С, ккал/кг-град	Теплопроводность при 100 °С, ккал/м-ч-град	Твердость по Моосу, ед.	Структурная плотность, ат/А ³	Плотность, кг/м ³	pH	Области применения
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Высокоогнеупорные (температура плавления – более 180 °С)	Магнезит MgO	2800	0,258	37,0	5,0-6,0	0,107	3620	9,0-10,0	Формовочные и стержневые смеси для изготовления толстостенных отливок из легированных сталей. Противопригарные краски, облицовочные смеси для стального литья, а также суспензии для оболочек по выплавляемым моделям. Краски, облицовочные смеси для чугунового литья и суспензии для точного титанового литья
	Циркон ZrO ₂ ·SiO ₂	2430-2450	0,190	2,7	7,0-8,0	0,094	4650-4700	6,5-7,0	
	Оливин MgO·FeO·SiO ₂	1860-1960	0,190	-	6,5-7,0	0,095	3200-3500	9,8-10,2	
	Дистен Al ₂ O ₃ (SiO ₂)	1860	0,146	7,0	4,5-5,0	0,100	3500-3700	5,0-6,0	
	Силлиманит AlO(Al, SiO ₄)	1860	0,146	7,0	5,0-6,0	0,098	3500-3700	5,0-6,0	
	Дистен-силлиманит Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	1840-1880	0,146	7,0	5,0-6,5	-	3500-3700	5,2-5,9	
	Графит С	3550	1,980	110	4,0-5,0	0,103	1600-2200	6,5-7,1	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Среднеогнеупорные (температура плавления – 1600-1800 °С)	Хромит FeCr_2O_4	1780-1800	0,149	7,5	5,5-7,5	0,098	4100-4300	7,0-10,0	Облицовочные смеси для крупных стальных отливок. Все виды смесей для изготовления отливок из различных сплавов, краски, суспензии для литья по выплавляемым моделям
	Шамот $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1690-1800	0,147	7,3	6,0-7,0	0,099	2600-3200	7,0-8,5	
	Кварц SiO_2	1550-1713	0,180	5,5	7,0-7,5	0,083	2650	7,0-8,0	
Огнеупорные (температура плавления – 1200-1600 °С)	Тальк $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	1300-1400	0,149	1,3	1,0-1,5	0,083	2700-2800	8,5-8,9	Краски для тонкостенного чугунного литья
	Профилит $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	1300-1400	0,149	1,3	1,0-1,5	0,083	2700-2800	6,0-6,5	

Кристаллическая решетка каждого минерала характеризуется структурной плотностью, которая представляет собой количество структурных узлов (атомов, ионов) в единице объема кристаллического пространства [12] и может быть выражена отношением числа атомов элементарной ячейки к ее объему:

$$\rho_c = \frac{N_{\text{яч}}}{V_{\text{яч}}} [am / \text{Å}^3], \quad (3.1)$$

где $N_{\text{яч}}$ – число атомов элементарной ячейки минерала;

$V_{\text{яч}}$ – объем элементарной ячейки кристаллической решетки.

В свою очередь число атомов элементарной ячейки минерала можно представить следующим образом:

$$N_{\text{яч}} = (n_{i1} + n_{i2} + \dots + n_{in})Z = \sum n_i Z, \quad (3.2)$$

где n_i – количество атомов каждого сорта в формульной единице вещества (например, для SiO_2 – $n_{\text{Si}} = 1$, $n_{\text{O}} = 2$);

$\sum n_i$ – сумма структурных узлов формульной единицы;

Z – число формульных единиц в элементарной ячейке.

Подставив (3.2) в (3.1), получим:

$$\rho_c = \frac{\sum n_i Z}{V_{\text{яч}}}. \quad (3.3)$$

Исследованиями геохимиков установлено, что структурная плотность кристаллических решеток является функцией термодинамических условий образования минералов – в результате минералы, имеющие повышенные значения структурных плотностей, образуются при более высоких температурах и давлениях и во время повторных нагреваний способны сохранять свои свойства без изменений. В условиях работы литейной формы такие минералы обладают повышенной огнеупорностью, что наглядно видно из результатов, представленных в табл. 3.1.

Кристаллическая структура минерала определяет весьма важное свойство наполнителей – линейное и объемное расширение при нагреве.

В зависимости от характера соединения атомов структурные элементы кристаллической решетки могут быть открытого типа (атомы соединены по прямым или зигзагообразным линиям) и закрытого (атомы или радикальные группы атомов образуют кольца). Термическое расширение кристаллов с элементами открытого типа определяется общей суммой изменений всех межатомных расстояний, а с элементами закрытого типа – суммой произведений этих изменений на косинусы углов между направлениями связей. В случае островного расположения радикальных групп увеличение межатомных расстояний носит локальный внутрикомплексный характер и незначительно влияет на общее расширение кристалла.

По возрастанию влияния на термическое расширение типы кристаллических структур располагаются в следующей очередности: слоистые из замкнутых колец (графит, пирофиллит и др.); островные с изолированными группами (кварцевое стекло, циркон и др.); координационные с общими гранями (бадделейт), с общими ребрами (хромит, рутил, корунд и др.), с общими вершинами (кварц); координационные, структурные элементы которых расположены линейно во всех направлениях (нитрид титана, галит и др.).

Представленные в табл. 3.1 данные по твердости характеризуют не только степень устойчивости минерала, но и его абразивное действие, что немаловажно для организации технологических процессов смесеприготовления и изготовления форм и стержней. И, наконец, показатель рН позволяет технологу определить, какие компоненты смеси (щелочные или кислые) должны применяться с тем или иным наполнителем. Так, магнезит можно использовать только со щелочными связующими материалами, а дистен-силлиманит предпочтительно с кислыми. В то же время кварц, имея ярко выраженную нейтральную атмосферу, может успешно применяться как со щелочными, так и с кислыми материалами.

3.2. Высокоогнеупорные наполнители

Как следует из данных, представленных в табл. 3.1, при изготовлении крупных отливок, особенно из легированных сталей в индивидуальном и мелкосерийном производствах, применяют смеси и противопожарные покрытия на основе высокоогнеупорных и химически инертных наполнителей.

Магнезит металлургический. В литейном производстве в качестве высокоогнеупорного формовочного материала используется так называемый магнезит металлургический, представляющий собой продукт обжига природного магнезита $MgCO_3$ и состоящий на 80-85% из периклаза MgO . В зависимости от температуры обжига можно получить каустический или спекшийся магнезит.

Каустический магнезит образуется при температурах 800-950 °С. Он имеет вид белой рыхлой массы, сложенной мельчайшими скрытокристаллическими частицами активного оксида магния, плотность которого увеличивается с возрастанием температуры обжига. Вступая в реакцию с водой, каустический магнезит образует брусит $Mg(OH)_2$, а при смачивании растворами некоторых солей ($MgSO_4$, $MgCl_2$, $CaCl_2$ и др.) он поддается формованию, затвердевая в камнеподобную массу. При дальнейшем нагревании субкристаллическая масса каустического магнезита переходит в кристаллическую с образованием укрупненных зерен периклаза, являющихся наиболее устойчивой кристаллической фазой обожженного магнезита.

Спекшийся металлургический магнезит называют "намертво обожженным", так как с водой он реагирует медленно. Получают его после обжига сырья при температурах 1500-1600 °С. При высоких температурах (выше 1500 °С) удаляется вся углекислота и материал спекается до полного прекращения усадки с повышением плотности от 3000 до 3620 $кг/м^3$. Спекание магнезита и образование новых кристаллических фаз зависит от температуры и продолжительности обжига. Спекшийся продукт состоит из кристаллов периклаза MgO , магнезиоферрита $MgFeO_4$, монтчеллита $CaMgSiO_4$ и шпинели $MgAl_2O_4$. Главную массу спекшегося продукта составляет периклаз (до 80-85%), представленный зернами изометричных форм, окрашенными обычно в желтовато-коричневые тона за счет примесей магнезиоферрита в виде твердых растворов. Размер зерен периклаза составляет 0,01-0,10 мм. Поскольку магнезит не вступает в реакцию с оксидами марганца, то он является основным материалом для изготовления форм отливок из высокомарганцовистых сталей.

Цирконовый песок ($ZrO_2 \cdot SiO_2$). Цирконовые наполнители поставляются в литейные цехи в двух разновидностях: в виде зернистого концентрата (песка) и молотого обезжелезненного циркона. Обезжелезненный циркон получается в результате помола зернистого концентрата на шаровых мельницах с последующей операци-

ей обезжелезнения, которую производят путем обработки его серной кислотой и многократной промывки водой до определенной кислотности.

Цирконовый песок содержит 97-98 % циркона, имеет высокую плотность (4650-4700 кг/м³) и температуру плавления (> 2400 °С), превышающую температуру плавления чугуна в 2 раза. Он имеет небольшое термическое расширение. Благодаря высокой теплопроводности цирконовый песок может применяться вместо холодильников для создания направленного затвердевания стали.

Цирконовый песок, обладая нейтральной рН, хорошо совмещается с различными связующими: глиной, жидким стеклом, органическими связующими, синтетическими смолами.

При изготовлении формовочных и стержневых смесей используют молотый обезжелезненный циркон, содержащий не менее 90% ZrO₂·SiO₂ или не менее 60% ZrO₂, не более 0,1% FeO, или зернистый циркон, содержащий не менее 60% ZrO₃, 1-6% TiO₂ и незначительное количество примесей. Применяют их при изготовлении крупных стальных отливок. Измельченный циркон используется также в огнеупорных красках и пастах для форм и стержней и для изготовления керамических форм и стержней. Форма, изготовленная из цирконовых формовочных смесей или покрытия цирконовой краской, не смачивается жидкой сталью и не вступает с ней в химические реакции (ни с железом, ни с легирующими элементами), а также является хорошим противопопригарным материалом. В результате отливки не только получаются совершенно чистыми (без пригара), но и имеют более точные размеры. Для облицовки форм и стержней рекомендуется следующий состав, %: цирконовый песок – 96, формовочная глина – 2, СДБ – 2-3.

Учитывая, что Zr является радиационно опасным элементом, при использовании цирконовых наполнителей в обязательном порядке следует контролировать предельно допустимые концентрации (ПДК) цирконсодержащих пылей в воздухе рабочей зоны, которые не должны превышать 2 мг/м³.

Оливин (MgO·FeO·SiO₂). Оливин относится к магнезиальным формовочным материалам. Огнеупорность оливина находится в пределах 1860-1960 °С, плотность 3200-3500 кг/м³; рН > 9,8. Для литейных форм используют оливин, содержащий 46-50% MgO и 42-43% SiO₂.

Оливин применяют для приготовления облицовочных формовочных смесей и противопопригарных покрытий крупного стального литья из высоколегированной стали, в том числе высокомарганцовистой. Оливин не имеет аллотропических превращений, стоек к ошлакованию оксидами железа, однако при изготовлении стальных отливок оливиновый песок не должен смешиваться с кварцевыми песками, поскольку при нагревании они вступают в химическую реакцию, образуя легкоплавкие соединения.

В интервале температур 500-600 °С удаляется кристаллизационная вода из сопутствующих минералов (талька, серпантина и др.) с превращением их в оливин, кордиерит, шпинель, энстатит. При 900-1000 °С происходит выделение воды и двуокси углерода из примесей карбонатов и лимонита: продукты их разложения оседают на поверхностях и плоскостях скола оливиновых зерен. Около 700 °С начинает распадаться фаялит на Fe_2O_3 и SiO_2 с одновременным окислением присутствующего в фаялите Fe_2O до Fe_2O_3 ; цвет песка меняется с серо-зеленого на красно-коричневый. Образовавшийся оксид Fe_2O_3 скапливается на поверхностях скола зерен. SiO_2 взаимодействует с фарстеритом с образованием энстатита (MgSiO_3). Свыше 1200 °С Fe_2O_3 постепенно восстанавливается в F_3O_4 . Дальнейший нагрев при низком содержании кислорода сопровождается значительным образованием низших окислов железа или даже металлического железа (при 1600 °С). В течение всего нагрева кодификационные превращения отсутствуют, что обуславливает и существенный недостаток оливиновых формовочных смесей – затрудненную выбиваемость.

Оливиновые пески централизованно не выпускаются, но широко используются в скандинавских странах, богатых оливиновыми месторождениями. По зерновому составу оливиновые пески близки к естественным кварцевым пескам марок 0315, 02, 016.

Дистен-силлиманитовый концентрат представляет собой природную смесь двух минералов (дистена и силлиманита), имеющих одинаковый химический состав ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). В процессе добычи дистен-силлиманит проходит дробление, сепарацию, обогащение (максимальное удаление примесей) и сушку. При этом содержание основных компонентов должно находиться в пределах (%): Al_2O_3 – 63,1 и SiO_2 – 36,9, а количество примесей не должно быть более (%): TiO_2 – 1,0; Fe_2O_3 – 3,0; CaO – 0,2; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 0,2. Выпускается

материал в виде концентратов двух марок КДСЗ и КДСЗ-1 Верхне-Днепровским горно-металлургическим комбинатом и поставляется литейным цехам в виде порошка с зерновым составом, соответствующим остатку на ситах 02, 016, 01 не менее 90%. Учитывая высокую огнеупорность дистен-силлиманит используют для приготовления формовочных и стержневых смесей, а также противопопригарных покрытий, при получении крупных отливок из высоколегированных сталей, в том числе марганцовистых.

Графит – одна из полиморфных модификаций углерода. При обычных температурах графит химически инертен. При нагреве же выше 300-500 °С он окисляется с образованием CO_2 и CO . Создавая восстановительную атмосферу, обладая плохой смачиваемостью чугуном и оксидами железа, графит является самым эффективным наполнителем противопопригарных покрытий при изготовлении чугуновых отливок. Литейщики практически используют два вида графита: кристаллический (серебристый) и скрытокристаллический (аморфный).

Графит кристаллический (серебристый) имеет плотность 2090-2200 кг/м^3 , температуру плавления 3700 °С, рН = 6,5...7,1. В производстве применяют для покрытия рабочих поверхностей форм и стержней в виде натирок и припыла. По содержанию золы он делится на 2 сорта: 1-й – не более 18%, 2-й – не более 30%. Тонкость помола: остаток на сите 02 не более 30%. В литейном производстве наиболее широко используют мелкокристаллический графит марок КЛЗ-1 и КЛЗ-2 первого и второго сортов.

Графит скрытокристаллический (аморфный) имеет плотность 1600-1960 кг/м^3 , температуру плавления 3700 °С, рН = 6,7...7,1). Аморфный графит применяют для противопопригарных покрытий рабочих поверхностей форм и стержней (должен содержать золы не более 17%). Тонкость помола: остаток на сите 02 не более 10%. Скрытокристаллический графит Ногинского месторождения, являющийся основным компонентом в составе противопопригарных красок для чугунового литья, представляет собой измельченную горную породу, содержащую до 80% графита. Может использоваться также графит Тас-Казганского месторождения при условии, если он поставляется в виде обогащенного концентрата с содержанием графита не менее 65%.

3.3. Среднеогнеупорные наполнители

Хромит $FeCr_2O_4$ (хромистый железняк) – продукт помола и рассева хромовой руды. Если потери при прокаливании превышают 3%, то руду предварительно обжигают при 900-1000 °С с целью устранения таких вредных примесей, как серпентин $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ и карбонаты кальция и магния (Ca , $MgCO_3$), которые способствуют образованию в отливках газовых дефектов.

При относительно высокой температуре плавления хромитовый песок имеет низкую температуру спекания (1100 °С), а смеси на его основе обладают высокой прочностью при термическом ударе. Благодаря высокой теплопроводности хромита зона конденсации влаги в сырой форме на его основе образуется на значительно большей глубине, чем в смесях на кварцевом песке. Хромит инертен к оксидам железа при высоких температурах в любой газовой атмосфере, плохо смачивается жидким металлом, имеет высокую теплоаккумулирующую способность. Все эти факторы при изготовлении крупных стальных отливок способствуют предотвращению образования химического и механического пригара, ужимин, улучшают условия кристаллизации металла. Хромитовые пески нельзя смешивать с кварцевыми во избежание образования пригара на отливках.

Хромит в молотом виде (размер зерен 0,8-1,7 мм) применяют при изготовлении облицовочных формовочных смесей для крупного стального литья. Отсутствие сродства с окислами железа и постоянство объема при нагревании обеспечивает получение отливок высокого качества.

Хромомагнетитовый порошок является разновидностью хромитовых наполнителей. Получают его в результате обжига смеси, состоящей из 50-70% хромитовой руды и 30-50% металлургического магнезита. Он содержит не менее 42% Mg и не менее 15% Cr_2O_3 . Относится к категории высокоогнеупорных наполнителей (температура плавления 2000-2100 °С).

Хромомагнетитовый песок рекомендуется получать из отходов кирпича путем помола и рассева при ремонте мартеновских и электрических печей.

Используется хромомагнетитовый песок следующего зернового состава (масс. %): 60-70 остаток на ситах 1,0-016; 30-40 остаток на ситах 01-005 и в тазике.

Оксиды железа образуют с хромомагнезитом тугоплавкие и малоподвижные соединения, которые препятствуют проникновению металла в глубь формы. Хромомагнезитовый песок наиболее целесообразно применять при изготовлении крупных отливок из высоколегированных сталей. Условия применения хромомагнезитового песка аналогичны условиям использования хромитового песка.

Шамотный порошок (ПШС). Основная его составляющая Al_2O_3 , огнеупорность ПШС 1690 °С. Шамот малоактивен с оксидами железа и марганца. Применяется ПШС для изготовления форм многократного использования и при производстве крупных чугунных и стальных отливок. Высокоглиноземистый шамот применяется для изготовления керамических форм при литье по выплавляемым моделям. Химический состав шамотов различный и характеризуется главным образом соотношением SiO_2 и Al_2O_3 . Огнеупорность шамота увеличивается с повышением содержания в нем оксида алюминия. По соотношению SiO_2/Al_2O_3 шамоты разделяются на: кислые, у которых $SiO_2/Al_2O_3 > 4$; нормальные, у которых $SiO_2/Al_2O_3 = 2...4$ и глиноземистые с $SiO_2/Al_2O_3 < 2$. Главным преимуществом шамота по сравнению с кварцевым песком является малое тепловое расширение. Стоимость шамота относительно высокая. При изготовлении форм, для которых нужна более высокая огнеупорность, повышают содержание оксида алюминия добавкой минералов с высоким содержанием Al_2O_3 . Огнеупорность шамота с повышением содержания Al_2O_3 возрастает до 1800 °С и выше, которая свойственна чистому Al_2O_3 (корунд). Применение в формовочных смесях дорогостоящего корунда весьма ограничено. Используется он в противопопригарных покрытиях для предохранения поверхности форм и стержней от химического взаимодействия с металлом.

Кварцевые пески являются основными наполнителями формовочных и стержневых смесей для получения отливок из различных сплавов. Около 90% отливок, получаемых в разовых формах, изготавливаются с использованием кварцевых песков. Порошкообразный кварцевый песок (маршалит) является весьма эффективным наполнителем оболочковых смесей, а также противопопригарных покрытий. В связи с таким широким использованием кварцевых наполнителей необходимо более глубокое изучение, как основ происхождения песков, так и влияния их компонентов на формирование качества форм, стержней и отливок.

Формовочные пески представляют собой осадочные горные породы, образовавшиеся в результате выветривания, разрушения горных пород и образования осадков из различных растворов (например, пески морских отложений).

Выделяют следующие типы отложений песков, различающихся своими свойствами: морские, дельтовые, лагунно-континентальные, озерные, аллювиальные, ледниковые, элювиальные и эоловые [13].

Морские пески получаются либо в результате разрушения береговых пород, либо при выносе реками.

Первые отличаются однородностью и содержат минералы той горной породы, из которой они образовались, они перемыты и рассортированы; вторые состоят преимущественно из зерен кварца.

Месторождения морских песков: Люберецкое, Гусаровское, Ореховское, Миллеровское, Часов-Ярское, Балашейское, Кичигинское.

Дельтовые и лагунно-континентальные пески по характеру образования и свойствам приближаются к морским пескам. К крупным месторождениям таких песков относятся Новинское и Лужское.

Озерные пески образуются водными потоками. В больших озерах толщина слоя песка достигает 15-20 м, наблюдаются частые переслаивания песчаного материала с глинистым. Зерновой состав в разных слоях неоднороден. Среди озерных достаточно редко встречаются пески, используемые в качестве формовочных.

Аллювиальные пески образуются речными водами с накоплением отложений в пределах суши (русловые, пойменные). Такие пески характеризуются разнородностью, но на некоторых месторождениях они имеют одинаковую зернистость. Самые типичные среди аллювиальных песков – Луховицкие.

Ледниковые пески отличаются переслаиванием мелких и крупных фракций, неоднородностью минерального состава, угловатостью зерен, загрязненностью примесями глины. Они редко используются в составах формовочных и стержневых смесей.

Эоловые пески образуются в результате деятельности ветра и состоят преимущественно из кварца, имеющего однородную зернистость. Но зерна часто содержат включения полевого шпата, слюды и глинистую примесь.

Элювиальные пески образуются в результате выветривания на месте разрушения горных пород; их свойства зависят от сложения и

состава горных пород. Пески эти в большинстве случаев бывают глинистыми, мелкозернистыми, разнозернистыми.

Добыча формовочных песков осуществляется в карьерах, в которых для повышения качества формовочного песка применяется технология его обогащения. Сущность этой технологии сводится к многократной интенсивной промывке песка с последующей флотацией с целью удаления из него максимального количества вредных примесей.

Минералогический и химический составы формовочных песков. Основу любого формовочного песка образует кварц (SiO_2). По современным воззрениям основная встречающаяся в природе разновидность кварца – кремнезем – представляет собой пространственный неорганический полимер (полисилоксан), состоящий из отрицательно заряженных ионов (SiO_4)⁻⁴, сгруппированных в кремнекислородные тетраэдры (SiO_4 -группы), схематически показанные на рис. 3.1.

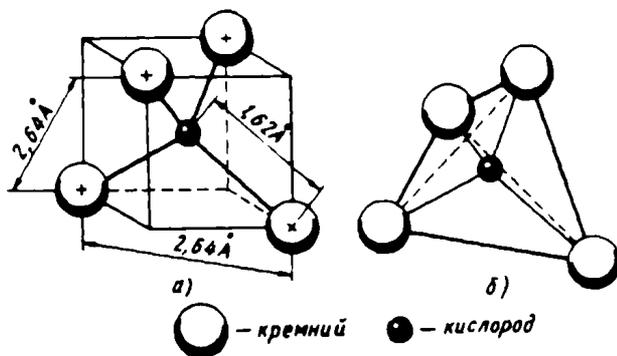


Рис. 3.1. Мономерная SiO_4 -группа (а), кремнекислородный тетраэдр (б)

Кварц обладает сравнительно невысоким значением структурной плотности ($\rho = 0,083 \text{ ст}/\text{Å}^3$), что обуславливает образование в его структуре пустот и каналов, идущих в нескольких направлениях и достигающих по сечению длины 1,7-2,3 Å. В эти каналы и пустоты могут внедряться молекулы воды и других компонентов смеси, а в условиях контакта с расплавом – ионы некоторых металлов, что является одной из причин образования пригара.

Расположение тетраэдров в пространстве может быть весьма разнообразным, что сказывается на физических и химических свой-

ствах двуокиси кремния. В настоящее время известно девять ее модификаций. Из них наибольший интерес представляют кварц, тридимит и кристобалит. Все три модификации существуют в нескольких формах и различаются между собой взаиморасположением SiO_4 – тетраэдров, соединенных вершинами (рис. 3.2).

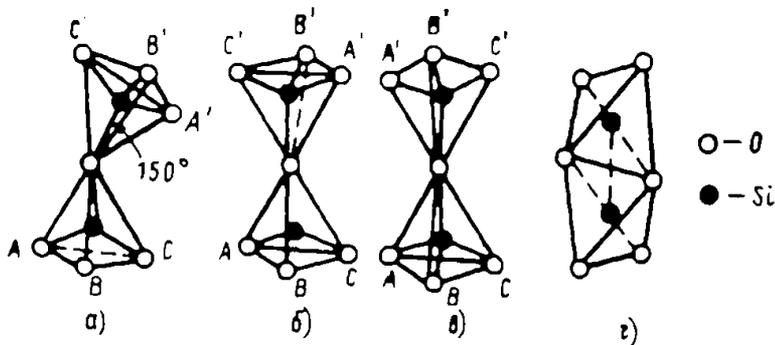


Рис. 3.2. Различные сочленения SiO_4 в модификациях $(\text{SiO}_2)_n$:
 а – α -кварц; б – α -кристобалит; в – α -тридимит;
 г – волокна модификации кремнезема

Наиболее важные полиморфные превращения представлены в табл. 3.2. Все превращения сопровождаются изменением объема.

Таблица 3.2

Объемные изменения двуокиси кремния при нагреве

Превращение	Температура, °С	Изменение объема, %	Плотность, кг/м ³
β -кварц	-	-	2650
β -кварц \leftrightarrow α -кварц	573	+0,82	2530
α -кварц \rightarrow α -тридимит	870	+16,0	2230
α -тридимит \rightarrow α -кристобалит	1050	+15,4	2220
α -кристобалит \leftrightarrow расплав (кварцевое стекло)	1713	-0,90	-

На термостойкость смеси может повлиять только $\beta \rightarrow \alpha$ -переход кварца при температуре 573 °С, который протекает с большой ско-

ростью. Остальные превращения происходят медленно и не могут оказать заметного влияния на быстротечный процесс термического разрушения формы. Не может также существенно повлиять на свойства формы образование метастабильных форм кремнезема. Так, в смесях после многократных заливок накапливается лишь небольшое количество тридимита. Но вместе с тем изменения плотности и объема сопровождаются возникновением напряжений и трещин в зернах и, как следствие этого, размельчением зерновой структуры кварца.

Минералогический состав кварцевых формовочных песков представлен наряду с кварцем рядом примесных (вредных) минералов, основными из которых являются следующие:

полевые шпаты – калиевые ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), называемые ортоклазами, и натровоизвестковые: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ – альбит, $(CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ – анортит. Твердость полевых шпатов 6-6,5, плотность ($кг/м^3$): ортоклаза 2540; альбита 2610, анорита 2760; температура плавления соответственно 1170; 1100-1250 и 1500-1550 °С, что существенно ниже, чем у кварца;

слюда присутствует в песках в виде блестящих темных или серебристых чешуек: мусковит – белая калийная слюда ($K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$) и биотит – черная железомagneзиальная слюда ($K_2O \cdot 6(Mg, Fe)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$). Твердость слюд по шкале Мооса 2-3, плотность 2700-3200 $кг/м^3$, температура плавления 1150-1400 °С.

Полевые шпаты и сплавы содержатся в некоторых песках в значительных количествах (до 15%). Из-за более низкой, чем у кварца, температуры плавления и взаимодействия с оксидами расплавленного металла эти примеси вызывают образование пригара на отливках.

Оксиды железа содержат: гематит Fe_2O_3 , плотность которого 5000-6300 $кг/м^3$, температура плавления 1560 °С; магнитный железняк $FeO \cdot Fe_2O_3$ с плотностью 4900-5200 $кг/м^3$, температурой плавления 1540 °С; ильменит $FeO \cdot TiO_2$ с плотностью 4720 $кг/м^3$, и др. Пески могут также содержать гидраты оксидов железа, например лимонит. В зависимости от содержания воды различают несколько разновидностей гидратов оксидов железа, которые неустойчивы и при нагревании теряют воду, ухудшая свойства песка и способствуя образованию различных легкоплавких силикатных сплавов, вызывающих появление пригара на отливках. Желтая или буроватая ок-

раска песков свидетельствует обычно о наличии гидроксидов железа в виде тонких пленок на поверхности зерен, существенно снижающих качество песка.

Карбонаты, так же как и все остальные примеси, являются потенциальными источниками брака отливок. В табл. 3.3 представлены характеристики основных карбонатов, содержащихся в песках. Карбонаты, разлагаясь при значительно более низких температурах, чем температура заливаемого металла, выделяют углекислый газ, что может привести к образованию газовых раковин.

Т а б л и ц а 3.3

Характеристика карбонатов, содержащихся в песках

Минерал	Химическая формула	Твердость по шкале Мооса	Плотность, кг/м ³	Температура диссоциации, °С
Кальцит (известковый шпат)	CaCO ₃	3,0-3,5	2600-2800	885
Магнезит	MgCO ₃	4,0-4,5	2900-3100	525
Доломит	CaCO ₃ , MgCO ₃	3,5-4,0	1800-2900	700-750 900-950
Сидерит	FeCO ₃	3,5-4,5	3700-3900	500-600

Из других примесей следует отметить глауконит – водный алюмосиликат железа и магния. В формовочных песках присутствует в виде мелких зерен округлой формы, в значительных количествах – окрашивает пески в зеленый цвет. Глауконит в песке истирается, а образующаяся пыль понижает газопроницаемость и увеличивает возможность образования газовых раковин и пригара.

Таким образом, все примеси, имеющиеся в песках, являются вредными и способствуют образованию того или иного вида брака отливок. Например, оксиды щелочных металлов, содержащиеся в слюдах и полевых шпатах, образуют такие легкоплавкие эвтектики, как K₂O·4SiO₂ с температурой плавления 770 °С или Na₂O·SiO₂ с температурой плавления 874 °С, и другие, которые способствуют образованию химического термического пригара на поверхности отливки. В связи с этим необходимо стремиться к тому, чтобы для изготовления форм и стержней использовать кварцевые пески с минимальным содержанием примесей.

Зерновой состав песка определяет большинство технологических свойств смесей. Совокупность частиц, попадающих по размерам в один интервал, называется *фракцией* песка или смеси.

Зерновая фракция песка размером менее 0,02 мм, независимо от химического состава, называется *глинистой составляющей*. Совокупность частиц прочих фракций называется *песчаной основой*. Наибольшее значение имеет величина зерен, а также их форма и состояние поверхности. Кроме этого, на свойства формовочных смесей влияет содержание крупных и мелких зерен в общей массе песка.

Зерновой состав определяют просеиванием через набор сит. Этот способ называется *ситовым анализом*; его применяют для разделения песка на фракции по размерам зерен. Основной фракцией песка считается наибольшая сумма остатков на трех смежных ситах. Перед определением зернового состава предварительно отделяют глину, входящую в состав песка, от зерен кварца отмучиванием.

Отмучивание проводится следующим образом. Навеску песка или смеси 50 г высушивают при 105-110 °С, высыпают в литровую стеклянную банку и заливают 475 см³ дистиллированной воды и 25 см³ 1-процентного раствора едкого натра NaOH. Банку устанавливают на специальный прибор для взбалтывания, на котором она вращается в течение часа со скоростью 60 об/мин. Затем в банку доливают столько воды, чтобы ее уровень находился на высоте 150 мм от дна, и дают взвеси песка в воде отстояться в течение 10 мин. Зерна кварца оседают на дно, а глинистые составляющие вместе с водой удаляются из банки с помощью сифона. Нижний конец сифона должен находиться на расстоянии 25 мм от дна банки и 125 мм от уровня воды.

Указанные операции повторяют до тех пор, пока вода в банке не станет прозрачной, что свидетельствует об удалении глинистой составляющей из песка. Содержимое банки фильтруют, песок, оставшийся на фильтре, высушивают при 105-110 °С и взвешивают. Потеря массы в процентах от первоначальной (50 г) выражает содержание глинистой составляющей.

Пески условно разделяются по форме зерен на округлые, полукруглые и остроугольные. Степень округлости зерен зависит от минералогического состава песка, характера происхождения и величины зерен (табл. 3.4).

Количество зерен песка (%) различной формы

Диаметр зерен, мм	Форма зерен песка		
	округлая	полуокруглая	остроугольная
0,01-0,05	0	9	91
0,05-0,1	6	26	68
0,1-0,25	18	36	46
0,25-0,5	26	37	37
0,5-1,0	30	38	32
1,0-2,0	14	45	41

Поверхность зерен песка может иметь шероховатость, а также быть полностью или частично покрыта оболочкой из другого вещества, чаще всего глины. Поверхностная оболочка зерен может иметь различное строение. Состояние поверхности в значительной степени влияет на свойства песка и формовочной смеси. Можно выделить следующие типичные виды оболочек на поверхности песков: глинистые, железистые и переходные между глинистыми и железистыми.

Твердость минералов определяется степенью сопротивления их царапанию по шкале Мооса, состоящей из десяти минералов, из которых каждый последующий минерал тверже предыдущего:

талек	1;	ортоклаз	6;
гипс	2;	кварц	7;
кальцит	3;	топаз	8;
флюорит	4;	корунд	9;
апатит	5;	алмаз	10.

Влажность. Вода в формовочных песках по степени связанности с зернами песка разделяется на два вида: не входящую в состав минералов и входящую в них, о чем более подробно изложено в п. 4.2.1.

Влажность формовочных песков характеризуется содержанием в них механически примешанной воды и гигроскопической влаги; выражается в процентах, определяется по ГОСТ 23409.5-78. Сущность метода состоит в определении потери массы навески песка (50 г) после высушивания при 105-110 °С до постоянной массы. Первое взвешивание проводят после 30-минутной сушки, а последующее – через каждые 15 мин. Масса песка считается постоянной,

если разность результатов двух последующих взвешиваний не превышает 0,02 г.

Концентрация водородных ионов рН. Вода диссоциирует по уравнению $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Величину $[\text{H}^+]$ $[\text{OH}^-]$ называют ионным произведением воды, которое составляет 10^{-14} . Пользуясь ионным произведением воды, можно выразить любую реакцию среды на основе концентрации только водородных ионов. В нейтральном растворе концентрации ионов H^+ и OH^- одинаковы и равны 10^{-7} . В кислом растворе концентрация H^+ будет увеличиваться, а в щелочном – уменьшаться. Количественное обозначение реакции среды выражается водородным показателем рН, который представляет собой отрицательный логарифм концентрации водородных ионов, т.е. $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$. Тогда нейтральная среда будет характеризоваться $\text{pH} = 7$, кислая – $\text{pH} < 7$, а щелочная – $\text{pH} > 7$.

Чистые кварцевые пески имеют показатель рН, близкий к 7. Именно такие пески требуются для химически твердеющих смесей. С увеличением степени загрязнения песков изменяется и их показатель рН. В зависимости от вида примесей рН может быть выше или ниже 7; и то и другое оказывает отрицательное влияние на стабильность процесса формирования прочности химически твердеющих смесей.

Концентрацию водородных ионов определяют по ГОСТ 29234.6-91 с помощью рН-метра. Навеску песка массой 20 г помещают в стаканчик, наливают 100 см^3 дистиллированной воды, взбалтывают в течение 10 мин и дают отстояться в течение 10 мин. Затем раствор, не взмучивая осадка, переносят в специальный стаканчик вместимостью 50 см^3 , опускают в него электрод рН-метра и снимают показание прибора.

Показатель чистоты целесообразно определять при использовании формовочных песков для приготовления холоднотвердеющих смесей. Метод его определения предложен в ЦНИИТМаше и заключается в обработке наполнителя стандартным раствором кислоты, которая при этом частично нейтрализуется. Чем сильнее основность наполнителя, тем в большей степени нейтрализуется кислота и тем меньшее количество фиксанола (раствор NaOH) требуется добавить при титровании до полной нейтрализации вытяжки.

В 50 г песка вводят 50 см^3 дистиллированной воды и 50 см^3 0,1 нормального раствора соляной кислоты, взбалтывают в течение 5 мин и титруют водную вытяжку 0,1 нормального раствором едко-

го натра по метилоранжу. Пригодным в отношении условий отверждения смеси является наполнитель, титр которого (показатель чистоты) составляет 35-45 см³ раствора едкого натра. Этот метод может использоваться для контроля качества наполнителей в производственных условиях. Показатель чистоты для некоторых песков имеет следующие значения: 39,4 для кварцевого; 42,5 для цирконового; 41,3 для дистенсиллиманитового; 40,4 для рутилового; 9,0 для магнезитохромового.

Пористость песка – это отношение объема пустот ко всему объему песка. Пористость зависит от формы частиц и их взаимного расположения (табл. 3.5).

Т а б л и ц а 3.5

Пористость зерен песка (%) различной формы

Диаметр зерен песка, мм	Форма зерен песка	
	округлая	остроугольная
0,15	38,4	47,7
0,1	39,0	50,8
0,075	40,3	51,3

Газопроницаемость – способность песка пропускать через себя воздух. Газопроницаемость формовочного песка зависит от размера, формы и состояния поверхности зерен, однородности зернового состава, влажности, содержания глинистой составляющей. Вследствие большего размера пор крупнозернистые пески имеют более высокую газопроницаемость. Остроугольные зерна хуже уплотняются, чем округлые, поэтому размеры пор у них больше. Однако поверхность остроугольных зерен более шероховатая и создает большее сопротивление прохождению воздуха. Эти два фактора действуют на газопроницаемость в противоположных направлениях, поэтому газопроницаемость остроугольных зерен может быть выше, равна или ниже, чем округлых.

Газопроницаемость рассредоточенных песков ниже газопроницаемости песков однородного зернового состава. Ее определяют при естественной или оптимальной влажности по ГОСТ 29234.11-91.

Образцы песка с естественной влажностью готовят на лабораторном копре в неразъемной стандартной металлической гильзе.

Образцы должны иметь высоту ($50 \pm 0,8$) мм, которая контролируется по трем рискам, нанесенным на станину и шток копра. Если газопроницаемость песка при естественной влажности не соответствует требованиям ГОСТ 2138-84, то к навеске песка массой 700 г добавляют воду (при перемешивании) до получения оптимальной влажности, при которой достигается максимальная газопроницаемость.

С увеличением количества добавляемой воды газопроницаемость песков с низким содержанием глины, как правило, резко снижается.

Для песков со значительным содержанием глины газопроницаемость с добавлением воды сначала увеличивается, достигая максимального значения, а затем начинает уменьшаться.

Огнеупорность – это свойство материала противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур. Определяется она с помощью стандартных керамических пироскопов. Для формовочных песков главным фактором, определяющим огнеупорность, является минералогический состав. Основой формовочных песков является кварц, температура плавления которого $1713\text{ }^{\circ}\text{C}$. Примеси других материалов понижают огнеупорность кварца. Так, композиция из 5,5% Al_2O_3 и 94,5% SiO_2 образует эвтектику при $1545\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при наличии третьего оксида и их соотношении $2\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ эвтектика образуется уже при $1140\text{ }^{\circ}\text{C}$. В зависимости от чистоты кварцевых песков их огнеупорность составляет $1500\text{--}1770\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Теплоаккумулирующая способность $b_{\text{ф}}$ предопределяет получение качественной поверхности отливок и условия их затвердевания. Для кварцевого песка величина $b_{\text{ф}}$ составляет $1260\text{ Вт}\cdot\text{с}^{1/2}\cdot(\text{м}^2\cdot^{\circ}\text{C})$, для хромитового – $2240\text{ Вт}\cdot\text{с}^{1/2}/(\text{м}^2\cdot^{\circ}\text{C})$. Однако состав конкретной смеси и условия изготовления формы (степень уплотнения, размер зерен песка и т.д.) могут оказать на величину $b_{\text{ф}}$ более сильное влияние, чем природа песков.

Классификация песков. Формовочные пески на основе кварца в соответствии с ГОСТ 2130-91 в зависимости от массовой доли глинистой составляющей (частиц глинистых материалов и обломков зерен кварца и других минералов размером менее $0,02\text{ мм}$) подразделяют на кварцевые (К), тощие (Т) и жирные (Ж).

Кварцевые и тощие формовочные пески подразделяют на группы в зависимости от массовой доли глинистой составляющей, диоксида кремния, коэффициента однородности и среднего размера зерна,

жирные – от предела прочности при сжатии во влажном состоянии и среднего размера зерна.

Кварцевые пески содержат до 2,0% глинистой составляющей. Группы кварцевых песков в зависимости от количества глинистой составляющей, диоксида кремния, коэффициента однородности и среднего размера зерна представлены в табл. 3.6-3.9.

Тощие пески содержат от 2,0 до 12,0% глинистой составляющей и классифицируются в зависимости от количества глинистой составляющей (табл. 3.10), диоксида кремния (табл. 3.11), коэффициента однородности (см. табл. 3.8) и среднего размера зерна (см. табл. 3.9).

Жирные пески содержат от 12,0 до 50,0% глинистой составляющей и классифицируются в зависимости от предела прочности при сжатии во влажном состоянии (табл. 3.12) и среднего размера зерна (см. табл. 3.9).

Таблица 3.6

Классификация по содержанию глинистой составляющей

Группы	Массовая доля глинистой составляющей, %, не более
1	0,2
2	0,5
3	1,0
4	1,5
5	2,0

Таблица 3.7

Классификация по содержанию кварца

Группа	Массовая доля диоксида кремния, %, не менее
K ₁	99,0
K ₂	98,0
K ₃	97,0
K ₄	95,0
K ₅	93,0

Таблица 3.8

Классификация по коэффициенту однородности

Группа	Коэффициент однородности, %
O ₁	св. 80,0
O ₂	от 70,0 до 80,0
O ₃	от 60,0 до 70,0
O ₄	от 50,0 до 60,0
O ₅	до 50,0

Таблица 3.9

Классификация по среднему размеру зерна

Группа	Средний размер зерна, мм
O1	до 0,14
O16	от 0,14 до 0,18
O2	от 0,19 до 0,23
O25	от 0,24 до 0,28
O3	св. 0,28

Таблица 3.10

Классификация по содержанию глины

Группа	Массовая доля глинистой составляющей, %, не более
1	4,0
2	8,0
3	12,0

Таблица 3.11

Классификация по содержанию кварца

Группа	Массовая доля диоксида кремния, %, не менее
T ₁	96,0
T ₂	93,0
T ₃	90,0

Таблица 3.12

Классификация по пределу прочности при сжатии

Группа	Предел прочности при сжатии во влажном состоянии, МПа
Ж ₁	св. 0,08
Ж ₂	от 0,05 до 0,08
Ж ₃	до 0,05

Обозначение марок кварцевых и тощих песков состоит из обозначений групп по массовой доле глинистой составляющей, массовой доле диоксида кремния, коэффициенту однородности и среднему размеру зерна.

Пример. 2К₁О₃02 – кварцевый формовочный песок с массовой долей глинистой составляющей от 0,2 до 0,5%, массовой долей диоксида кремния не менее 99,0%, коэффициентом однородности от 60,0 до 70% и средним размером зерна от 0,19 до 0,23 мм.

Обозначение марок жирных песков состоит из обозначений групп по пределу прочности при сжатии во влажном состоянии и среднему размеру зерна.

Пример. Ж₂016 – жирный формовочный песок с пределом прочности при сжатии во влажном состоянии от 0,05 до 0,08 МПа и средним размером зерна от 0,14 до 0,18.

Требования к формовочным пескам.

Формовочные пески должны соответствовать требованиям ГОСТ 2138-91, техническим условиям на природные формовочные пески конкретных месторождений.

По массовой доле влаги, концентрации водородных ионов водной вытяжки (рН), массовой доле вредных примесей и форме зерен кварцевые пески должны соответствовать требованиям, указанным в табл. 3.13 - 3.16.

Таблица 3.13

Требования по содержанию влаги

Группа	Массовая доля влаги, % не более
Сухие	0,5
Влажные	4,0
Сырые	6,0

Таблица 3.14

Требования по показателю рН

Группа	рН
Кислые	до 6,2
Нейтральные	от 6,2 до 7,0
Щелочные	св. 7,0

Таблица 3.15

Требования по содержанию вредных примесей

Группа	Массовая доля вредных примесей, %, не более	
	Оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов (Na_2O , K_2O , CaO , MgO)	Оксиды железа (III) (Fe_2O_3)
Очень низкое	0,4	0,2
Низкое	0,8	0,4
Среднее	1,2	0,6
Высокое	1,6	0,8
Очень высокое	2,0	1,0

Таблица 3.16

Требования по коэффициенту угловатости

Группа	Коэффициент угловатости, ед., не более
Округлая	1,10
Полуокруглая	1,25
Угловатая	1,40

По теоретической удельной поверхности и газопроницаемости кварцевые и тощие пески должны соответствовать требованиям, указанным в табл. 3.17, 3.18.

Таблица 3.17

Требования по удельной поверхности

Группа	Удельная поверхность, м ² /г, не менее
Высокая	15
Средняя	10
Низкая	5

Таблица 3.18

Требования по газопроницаемости

Группа	Газопроницаемость, м ² /Па·с, не менее
Очень высокая	550
Высокая	350
Средняя	200
Низкая	100
Очень низкая	30

По массовой доле потери массы при прокаливании формовочные пески должны соответствовать требованиям, указанным в табл. 3.19.

Таблица 3.19

Требования по потерям при прокаливании

Группа	Потери массы при прокаливании, %, не более
Низкие	0,2
Средние	1,0
Высокие	3,0

Массовая доля сульфидной серы в кварцевых формовочных песках не должна превышать 0,05% (определяют при геологической разведке новых месторождений).

Формовочные пески не должны иметь посторонних включений: агломератов кварцитов и кварцевых песчаников, остатков растительных слоев, угля, торфа, известняка.

Формовочные пески транспортируются насыпью всеми видами транспорта в соответствии с правилами перевозки грузов. Обогащенный песок влажностью до 0,5% транспортируется в цементовозах или вагонах-хопперах.

У потребителя формовочные пески должны храниться отдельно по маркам в крытых складских помещениях или бункерах.

Приемка формовочного песка осуществляется в соответствии с ГОСТ 2189-78, контроль качества – с ГОСТ 2138-91.

В табл. 3.20 приведены характеристики наиболее часто используемых в литейных цехах Беларуси кварцевых песков.

Таблица 3.20

Характеристика формовочных песков

Предприятие	Содержание, %				Потери при прокаливании (ППП)	Газопроницаемость, ед.	Огнеупорность, °С
	Глинистой составляющей	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO+ +MgO+ +Na ₂ O+ +K ₂ O			
Гомельский горно-обогатительный комбинат	0,4-0,7	98,5-98,7	0,10-0,20	0,30-0,40	0,10-0,20	250-300	1750
	0,4-0,8	98,0-98,4	0,20-0,40	0,40-0,70	0,10-0,20	230-250	1730
	0,4-0,8	98,0-98,6	0,20-0,40	0,30-0,70	0,10-0,20	180-220	1730
	0,4-1,0	98,5-99,0	0,10-0,20	0,30-0,40	0,10-0,20	125-150	1730
Жлобинское карьеро-управление	0,4-1,0	98,0-98,5	0,10-0,40	0,30-0,70	0,10-0,20	100-130	1730
	0,1-0,3	96,2-96,7	0,38-0,48	0,86-0,98	0,30-0,40	250-290	1740
	0,1-0,4	96,0-96,9	0,40-0,65	0,85-1,50	0,22-0,44	200-220	1730
	0,1-0,4	95,4-95,7	0,70-0,76	1,56-1,68	0,20-0,68	200-220	1730
Гусаровский горно-обогатительный комбинат	0,1-0,3	96,2-96,9	0,38-0,55	0,82-1,25	0,28-0,42	160-200	1730
	0,8-2,0	97,7-98,7	0,18-0,26	0,42-0,60	0,10-0,34	610-900	1710
	0,7-1,6	97,0-98,5	0,18-0,32	0,38-0,70	0,10-0,40	610-810	1710
	2,1-4,0	97,1-97,8	0,26-0,30	0,66-0,74	0,35-0,40	550-800	1500

Основная часть песков поставляется в природном виде и около 20% – в обогащенном.

Месторождения сухих песков обрабатываются экскаваторным способом, а обводненных – гидромеханизированным с использованием земснарядов и гидромониторов, а также оттирочных и контактных чанов.

Формовочные пески высшего сорта рекомендуется использовать для стержневых смесей с применением связующих на основе смол

горячего и холодного отверждения при массовом производстве отливок. Обогащенные пески целесообразно использовать для формовочных смесей, применяемых на автоматических формовочных линиях при производстве сложных стальных и чугуновых отливок.

Природные кварцевые пески используют для приготовления формовочных и стержневых смесей при производстве крупных, средних и мелких чугуновых и стальных отливок.

С учетом содержания вредных примесей, понижающих огнеупорность и противопопригарную способность смесей, рекомендуется применять пески следующих групп: для крупного стального литья – K_1 , среднего и мелкого стального, а также для крупного и среднего чугунного литья – K_2 , для среднего и мелкого чугунного литья, а также для цветного литья – K_3 , для мелкого несложного чугунного и всего цветного литья – K_4 - K_5 .

Тощие и жирные глинистые пески применяют для изготовления песчано-глинистых формовочных смесей при литье чугуна и цветных сплавов. Для стального литья глинистые пески не рекомендуются, так как в них содержится большое количество вредных примесей.

С учетом зерновой структуры песок группы 03 используется при получении чугуновых и стальных отливок массой свыше 1000 кг. Песок группы 02 рекомендуется для мелкого и среднего чугунного и стального литья. Песок группы 016 применяется при изготовлении тонкостенных отливок, а также оболочковых форм и стержней.

Тощие пески применяют для приготовления формовочных смесей при производстве крупных, средних, мелких чугуновых и стальных отливок с использованием противопопригарных покрытий.

За рубежом практически все отливки изготавливают с применением только кварцевых песков с повышенным содержанием кремнезема и пониженным содержанием посторонних примесей, а тощие пески в основном используют в качестве сырья для производства кварцевых формовочных песков. Фирма Wedron Silica Company (США) предъявляет жесткие требования к качеству песков: содержание SiO_2 – не менее 99%, Fe_2O_3 – не более 0,02%, глинистой составляющей – не более 0,1%. Японским стандартом предусматриваются пески с содержанием SiO_2 не менее 98,5%, глинистой составляющей – не более 0,2%. Заводы Quarzwerke (Германия) поставляют пески с содержанием SiO_2 – не менее 99,5% и Fe_2O_3 – не более 0,05%.

Широко используются на иностранных заводах и природные формовочные пески, причем в разных странах объем их потребления определяется состоянием природных ресурсов. В Японии применяют пять марок кварцевых природных песков с содержанием SiO_2 90-98%, в Германии – три марки песков с содержанием SiO_2 90-97%.

Показатели качества, регламентируемые для лучших отечественных марок песков, отвечают уровню требований стандартов Германии, Англии, США.

Наряду с кварцевыми песками в литейных цехах широко применяется молотый кварц – маршалит, который получают, как правило, путем помола кварцевого песка в шаровых мельницах в течение 7-9 ч. В соответствии со стандартом "Кварц молотый пылевидный. Общие технические условия" предусматривается две марки пылевидного кварца: А и Б (табл. 3.21), для которых установлено пониженное содержание примесей.

Таблица 3.21

Требования к пылевидному кварцу

Требования	Марка	
	А	Б
Содержание SiO_2 , %	не менее 98	98
Металлическое железо, %	не более 0,05	0,25
Огнеупорность, °С	1720	1650
Влажность, %	не более 2	2
Зерновой состав: через сито 0063 должно пройти не менее, %	75	75

Регламентированы верхние пределы содержания FeO , Al , Ca и ППП . Примеси карбонатов недопустимы. Наиболее разведанным и изученным является Болотовское месторождение естественного пылевидного кварца на Урале. Основным показателем качественной характеристики пылевидного кварца является содержание двуокиси кремния SiO_2 , которое в природном пылевидном кварце разных месторождений колеблется от 87 до 93%. В Болотовском месторождении содержание SiO_2 в пылевидном кварце составляет 96-97%. Установлено, что снижение содержания кремнезема сопровождается

соответствующим увеличением содержания глинозема, т.е. глинистой составляющей. Важным показателем качественной характеристики Болотовского пылевидного кварца являются потери при прокаливании. В большинстве образцов этот показатель находится в пределах 0,4-0,7%. При таком значении потерь при прокаливании применение пылевидного кварца не влечет за собой появления брака при изготовлении отливок. При содержании потерь при прокаливании, превышающем 0,7%, пылевидный кварц имеет повышенное количество карбонатов или водных алюмосиликатов (глины, полевого шпата или слюды), что является недопустимым, так как возможен брак отливок по пригару или газовым раковинам. С понижением содержания SiO_2 резко снижается огнеупорность кварцевых материалов и увеличивается брак отливок по пригару.

Пылевидный кварц используют при производстве стальных отливок в качестве добавки в облицовочные смеси, что уменьшает пористость рабочего слоя формы или стержня, в результате чего уменьшается механический пригар. При введении пылевидного кварца в состав противопригарной краски для покрытия форм предотвращается образование пригара на поверхности стальных отливок. И, наконец, пылевидный кварц – весьма эффективный наполнитель смесей для изготовления оболочковых форм при литье по выплавляемым моделям.

3.4. Огнеупорные наполнители

В соответствии с классификацией (см. табл. 3.1) к огнеупорным наполнителям относятся минералы с температурой плавления 1200-1600 °С и служащие в основном в качестве наполнителей противопригарных покрытий при изготовлении тонкостенных чугунных отливок и разнообразных отливок из цветных сплавов. Эту группу материалов представляют так называемые слюдоподобные силикаты – тальк и пиррофиллит [12].

Физические свойства талька и пиррофиллита находятся в тесной зависимости от особенностей кристаллической структуры. Строение плоских сеток проявляется прежде всего в облике кристаллов, обладающих симметрией, очень близкой к гексагональной. Слоистое строение кристаллической структуры обуславливает низкую твердость талька и пиррофиллита, их необычайно легкую расщепляемость на эластичные пластинки, отсутствие упругости.

Характерной химической особенностью слюдоподобных минералов является присутствие гидроксильной группы OH, нередко вместе с фтором. Из катионов, которые вместе с гидроксильными группами непосредственно связаны со слоями кремнекислородных тетраэдров кроме Mg^{2+} и Al^{3+} распространены замещающие их ионы – Fe^{2+} , Ni^{2+} , Li^+ , Fe^{3+} , реже Cr^{3+} , V^{3+} . В минералах, в структуре которых тетраэдры SiO_4 частично замещены на AlO_4 , имеются дополнительные крупные катионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , а также молекулы воды. Все они в виде связующих элементов располагаются между слоистыми пакетами, составленными кремнекислородными слоями и ионами.

Тальк $Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2$ или $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$. Химический состав (%): MgO – 31,7; SiO_2 – 63,5; H_2O – 4,8. Обычно часть оксида магния бывает замещена оксидом железа (до 2-5%). Часто присутствует оксид алюминия (до 2%), изредка оксид никеля (до десятых долей процента).

Цвет талька бледно-зеленый или белый с желтоватым, буроватым, зеленоватым оттенком. Тонкие листочки прозрачны или просвечивают. Блеск стеклянный с перламутровым отливом. Твердость по шкале Мооса около единицы, жирный на ощупь. Плотность 2700-2800 $кг/м^3$. Плохой проводник тепла и электричества. Температура плавления 1300-1400 °С. При сильном прокаливании приобретает значительную твердость (около 6). Конституционная вода, связанная в виде группы OH^+ .

Механическая прочность образцов из плавленного талька и пиррофиллита при обжиге до 1000 °С несколько ниже механической прочности образцов из исходных материалов. В процессе нагрева исходного талька выше 800 °С происходит образование протоэнстатита и к 1300 °С структура талька совершенно исчезает.

Основная составляющая плавленного талька – клиноэнстатит. При нагреве до 1400 °С клиноэнстатит переходит в устойчивую высокотемпературную фазу – протоэнстатит. Соотношение минеральных фаз в плавленном тальке (%) такое: клиноэнстатит и протоэнстатит – 52, стекло – 40, форстерит – 6, магнетит – 2.

Пиррофиллит $Al_2[Si_4O_{10}][OH]_2$ или $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$. Химический состав, %: Al_2O_3 – 28,3; SiO_2 – 66,7; H_2O – 5. Примеси: MgO (до 9%), FeO (до 5%), Fe_2O_3 . Распространен в виде пластинчато-лучистых агрегатов или скрыточешуйчатых масс.

Цвет пирофиллита белый с желтоватым оттенком или бледно-зеленый. Блеск стеклянный с перламутровым отливом. Твердость около единицы. Жирный на ощупь, тонкие листочки гибки, но не упруги. Плотность 2700-2900 кг/м³.

Химический состав пирофиллита (%):

SiO ₂	51,22-77,41	Ca	0,15-0,64
Al ₂ O ₃	23,68-35,59	MgO	0,03-0,16
TiO ₂	0,41-0,94	K ₂ O	0,05-2,27
Fe ₂ O ₃	0,3-7,03	Na ₂ O	0,25
FeO	0,28-0,55	SO ₃	0,02-0,10
MnO	0,002	P ₂ O ₅	0,12
		ППП	2,70-9,72

В процессе нагрева и дегидратации из пирофиллита удаляются летучие примеси, химически связанная и адсорбированная вода, двуокись углерода, органические примеси. При температуре 665 °С наблюдается эндотермический эффект, вызванный выделением из пирофиллита конституционной воды, в результате чего силы связи между слоями уменьшаются и он легко послойно расщепляется, что сопровождается уменьшением объемного веса и прочности. Эндотермический эффект (570 °С) вызван выделением конституционной воды с образованием нестабильной фазы метакаолинита, а экзотермический (900 °С) – разложением метакаолинита на муллит 3Al₂O₃·2SiO₂ и кремнезем.

Пирофиллит может быть стабилизирован тепловой обработкой путем получения муллита.

Механическая прочность прокаленного при 1100 °С и выше пирофиллита в несколько раз превышает прочность исходного продукта.

4. СВЯЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

4.1. Классификация связующих материалов и требования, предъявляемые к ним

Связующий материал служит для создания адгезионных контактов между зёрнами наполнителя и придания смеси требуемой прочности, как при комнатной, так и при повышенной температуре. Как

уже отмечалось, прочностные характеристики формовочной или стержневой смеси достигаются вследствие наличия у связующих как собственной прочности (когезионной), так и адгезии к наполнителю.

Учитывая основное предназначение связующих материалов, они должны:

- иметь высокую удельную прочность, представляющую собой прочность сухого стандартного образца из смеси с оптимальным содержанием связующего, отнесенную к процентному содержанию связующего в смеси. Таким образом, показатель удельной прочности характеризует эффективность связующего материала, связанную с его расходом для достижения технологически необходимой прочности смеси;

- обладать текучестью, обеспечивающей при выбранном способе уплотнения необходимое качество форм и стержней при наименьших затратах энергии;

- обладать минимальной адгезией к материалам модельной и стержневой оснастки для того, чтобы не допускать прилипания смеси к поверхности оснастки;

- обеспечивать технологически необходимую живучесть смеси и вместе с тем обладать высокой скоростью отверждения (для химически отверждаемых связующих материалов);

- обеспечивать сохранение прочности смеси в процессе ее нагрева после заливки формы на необходимом уровне до тех пор, пока не образуется достаточная с точки зрения обеспечения жесткости твердая корка металла;

- обеспечивать получение качественной с высокой геометрической точностью поверхности отливок без пригара, ужимин, газовых раковин и других дефектов;

- обеспечивать максимальное разупрочнение смеси после затвердевания отливки для увеличения податливости форм и стержней и легкой выбиваемости их из отливок;

- обеспечивать возможность эффективной регенерации смеси с целью многократного использования наполнителя;

- обладать минимальной газотворной способностью с целью недопущения возможности образования в отливке газовых дефектов, а также обеспечения хороших экологических показателей как в самом литейном цехе, так и за его пределами;

– обеспечивать хорошие экономические показатели, обладая низкой стоимостью при высоких прочих показателях.

В настоящее время известно большое многообразие связующих материалов, отличающихся друг от друга как природой происхождения, так и свойствами. Совершенно естественно, что для наиболее эффективной ориентации в этом «мире» материалов необходима стройная система их классификационных признаков, которые позволили бы выбрать оптимальные варианты связующих композиций для тех или иных технологий изготовления форм и стержней. Наиболее современный подход к выбору таких классификационных признаков осуществлен в работе [14], к основным из которых относятся следующие:

1. *Исходная химическая природа*: органические и неорганические связующие, в том числе водорастворимые и неводорастворимые.

Органические и неорганические связующие вследствие своей абсолютно различной химической природы принципиально различаются своим поведением при нагреве. Органические связующие разлагаются в интервале температур 300-700 °С с выделением газовой фазы (СО, СО₂, углеводороды, мономеры и пр.) и образованием твердого коксового остатка. Неорганические связующие могут претерпевать при нагреве (после испарения воды, в основном заканчивающегося при 300 °С) различные химические изменения, как правило, не сопровождающиеся газификацией и завершающиеся переходом в устойчивую форму оксида или соли. Для ряда неорганических связующих характерно образование при высокотемпературном нагреве плавней с выраженной пластификацией формовочных и стержневых смесей.

Отмеченные особенности поведения органических и неорганических связующих при нагреве обуславливают некоторые общие различия в их технологических свойствах. Неорганические связующие более термостойки, менее газотворны и более благоприятны с точки зрения экологической безопасности. Однако они не способны придавать смесям сухую прочность, связанную с этим показателем, формуемость органическими связующими материалами.

Кроме того, большинство неорганических связующих материалов приводит к формированию затрудненной выбиваемости стержней из отливок, что повышает трудоемкость их изготовления.

Важнейшее преимущество органических связующих заключается в их способности отверждаться с образованием прочных струк-

тур. В результате этого расход лучших органических связующих составляет 0,8-1,2 мас. ч. на 100 мас. ч. огнеупорного наполнителя, что в 3-4 раза ниже, чем для неорганических связующих. При этом достигается легкая выбивка смесей из отливок, их облегченная регенерация и во многом нивелируются недостатки, связанные с повышенной газотворностью, ухудшенными санитарно-гигиеническими условиями труда и т.п. За рубежом объем применения органических связующих композиций существенно выше, чем неорганических, несмотря на относительную дешевизну последних.

2. Химические и физико-химические процессы отверждения:

- поликонденсация (кислотоотверждаемые синтетические смолы);
- полимеризация, в том числе:
 - образование неорганических полимеров (полисиликатов, полифосфатов и т.п.);
 - одноступенчатая полимеризация некоторых органических связующих (олифы и т.п.) под действием тепловой сушки;
 - ступенчатая полимеризация (например, образование полиуретанов фенолоизоцианатных или алкидно-изоцианатных связующих);
 - радикальная полимеризация (отверждение полиэфиров под действием SO_2);
- окислительно-восстановительные реакции с образованием кислых солей (например, железо-, алюмо-, магнийфосфатные системы связующих);
- гидратация (отверждение цементных связующих, гипсов и т.п.);
- физические факторы (вакуум, магнитное поле, замораживание, остывание расплавов термопластичных материалов и т.д.

3. Способы отверждения:

- в холодной оснастке под действием жидких или порошковых отвердителей или катализаторов;
- в холодной оснастке под действием газовых или парообразных реагентов;
- в нагреваемой оснастке;
- вне оснастки путем тепловой обработки;
- в оснастке с помощью физических методов (вакуум, магнитное поле, замораживание, СВЧ-излучение и т.п.);
- первичное в оснастке вследствие набухания (бентониты, глины, крахмал и т.п.).

4. *Преобладающий тип связи между твердыми частицами огнеупорного наполнителя:*

химический (смоляные, масляные, жидкостекольные, цементные, фосфатные и прочие смеси, отверждаемые при нормальной температуре или под действием теплоты);

электромагнитный (смеси для магнитной формовки);

молекулярный (керамическая форма после прокали);

электростатический (песчано-глинистые смеси «по-сырому»);

гравитационный, в том числе в условиях разрядки (песок при использовании графитизируемых моделей);

металлический (металлические формы).

5. *Показатель удельной прочности*, характеризующий эффективность связующего материала и подразделяющий все связующие на три группы:

– с высокой удельной прочностью ($\sigma_{уд} > 0,5$ МПа/%)

– со средней удельной прочностью ($\sigma_{уд} = 0,3 \dots 0,5$ МПа/%)

– с низкой удельной прочностью ($\sigma_{уд} < 0,3$ МПа/%).

4.2. Неорганические связующие материалы

Неорганические связующие материалы нашли свое применение в составах как смесей, так и противопожарных красок. Основным их достоинством по сравнению с органическими связующими является их экологическая чистота и относительно низкие цены. Наиболее широкое применение имеют следующие виды неорганических связующих: формовочные глины, водные растворы щелочных силикатов (жидкие стекла, кислые металлофосфатные связки и их производные), гидратационные вяжущие (цементы, глины, алюминатные спеки и др.). Области применения каждого из этих связующих зависят в первую очередь от вида сплава отливки, ее массы и серийности, эксплуатационных показателей и ряда других факторов.

4.2.1. Вода, как фактор, влияющий на прочность смеси

Минеральные формовочные материалы и готовые смеси всегда в том или ином количестве содержат воду, которая является необходимым компонентом, не только формирующим показатели минерала, но и придающим смеси требуемые технологические свойства (прочность, пластичность, текучесть, формруемость и др.).

По принадлежности к исходным материалам смеси вода подразделяется на входящую и не входящую в состав минералов. Вода, входящая в состав минералов, разделяется на конституционную, кристаллизационную и цеолитную. Конституционная и кристаллизационная вода химически связана с минералами. Конституционная влага имеет наиболее прочную связь, она находится в точном молекулярном соотношении с другими компонентами химического соединения (например, в каолините $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Начало выделения конституционной влаги из минералов наблюдается при 300-350 °С, а полная ее потеря происходит при 700 °С. Процесс выделения конституционной влаги из минералов необратим, свойства минералов резко изменяются и не восстанавливаются при последующем увлажнении. Например, потеря конституционной влаги из каолина приводит к необратимому образованию соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, называемому шамотизацией глины.

Кристаллизационная влага входит в состав минерала, но ее количество переменное. Оно зависит от условий выделения минерала из раствора, и в формуле соединения кристаллизационную влагу обозначают $n\text{H}_2\text{O}$. При нагревании кристаллизационная влага удаляется при более низких, чем конституционная, температурах, но при намокании она может возвращаться в состав минерала, сообщая ему исходные свойства.

Цеолитная влага не входит в химический состав минералов (цеолитов), а впитывается внутрь из кристаллических решеток (внутрикристаллическое набухание). Основными признаками цеолитной воды являются обратимость ее внедрения в кристаллическую решетку и нечеткая температурная граница начала выделения при нагреве. Например, в бентонитовых глинах с высоким содержанием основного минерала (монтмориллонита) количество цеолитной воды достигает 30%. Цеолитная вода, наряду с адсорбированной (пленочной) и капиллярной, оказывает основное влияние на формирование физико-механических свойств песчано-глинистых смесей.

К адсорбированной относят воду, поглощенную из воздуха, а ее количество в смесях обычно не превышает 0,1%. Адсорбированная влага делится на гигроскопическую (прочносвязанную с минералами) и осмотическую (рыхлосвязанную). Различают физическую и физико-химическую адсорбцию влаги. Твердые частицы наполнителя во влажной смеси заряжаются отрицательно, покрываясь гид-

роксильными ОН-группами. За счет водородных связей полярная молекула воды взаимодействует с ОН-группами, образуя гидратный слой. При этом между частицами минерала и диполями воды возникают силы взаимодействия, достигающие у поверхности частиц значения в сотни мегапаскалей. Они быстро убывают в зависимости от расстояния, приближаясь к нулю на расстоянии между частицами 0,5 мкм. Удерживаемый этими силами тонкий слой прочно связанной влаги отличается по своим свойствам от свободной влаги.

Прочносвязанная влага имеет большую вязкость, плотность, упругость и более низкую температуру замерзания. К слою этой влаги примыкает слой рыхлосвязанной влаги, которая легко может отрываться от частицы минерала.

Свободная влага подразделяется на капиллярную и гравитационную. Капиллярная влага располагается в кольцеобразных контактах стыков зерен (манжетах) и на поверхности зерен. Она не стекает из смеси под действием силы тяжести.

Гравитационная влага располагается в порах смеси. Она отделяет зерна друг от друга и стекает под действием собственного веса (силы тяжести). В формовочных и стержневых смесях такая влага отсутствует.

Капиллярная влага стягивает частицы наполнителя друг с другом за счет сил капиллярного давления, усиливая прочность смеси во влажном состоянии.

Влага улучшает уплотняемость смеси. Поэтому для достижения максимальной прочности в сухом состоянии смеси для заливки по-сырому содержат больше влаги, чем для заливки по-сырому. С точки зрения снижения газотворности смеси и повышения ее текучести при заливке по-сырому стремятся по возможности снизить влажность смеси.

4.2.2. Формовочные глины

Формовочные глины являются наиболее широко используемым связующим материалом в составах песчано-глинистых (в основном, формовочных) смесей. Литейные формовочные глины – это минералы, состоящие из высокодисперсных частиц водных алюмосиликатов, обладающих связующей способностью, термохимической устойчивостью, что позволяет использовать их в качестве связующего материала формовочных и стержневых смесей.

По происхождению глины бывают первичными, вторичными и метаморфическими. Первичные глины возникли при разложении кристаллических горных пород или при выпадении из водных растворов, содержащих кремнезем (SiO_2) и глинозем (Al_2O_3). Эти глины располагаются на месте своего первичного образования. Вторичные (осадочные) возникли в результате размывания первичных глин и их повторного отложения. Метаморфические глины возникли в результате уплотнения первичных или вторичных глин под влиянием гидростатических или динамических воздействий.

В литейном производстве в основном используются вторичные глины. Минералогический состав глин зависит от степени кислотности или щелочности воды, действующей на горные породы. Так, в кислой среде образуются в основном каолинитовые и каолинитогидрослюдистые (огнеупорные), а в щелочной – монтмориллонитовые (бентонитовые) глины. Минералогический состав большинства глин представлен каолинитом, монтмориллонитом и гидрослюдами.

Структуру глинистых минералов можно рассматривать как сочетание перемежающихся слоев различных групп атомов кислорода, кремния, алюминия, водорода, кальция и др. Основой любого глинистого минерала являются октаэдрические образования в виде пластинок толщиной $5 \cdot 10^{-10}$ м. Элементом октаэдрического образования является октаэдр, состоящий из атомов кислорода и гидроксидов. Внутри октаэдра расположен атом алюминия или магния (рис. 4.1,а).

Элементом тетраэдрического образования является тетраэдр, состоящий из атомов кислорода. Внутри тетраэдра расположены атомы кремния (рис. 4.1,б).

Кристаллическая решетка минерала каолинита состоит из двух слоев: алюмогидроксильного и кремнекислородного, образующих так называемый «пакет» (рис. 4.1,в). Ввиду того что отдельные пакеты каолинитовой глины соприкасаются плоскостями различных атомов (кислорода и гидроксидов), они образуют достаточно прочную, так называемую водородную связь. Энергия взаимодействия между пакетами составляет $0,45-0,61$ Дж/м². При увлажнении каолинитовой глины такие пакеты плохо расщепляются и слабо диспергируют. Это объясняется тем, что межпакетное расстояние каолиновой глины составляет около $2 \cdot 10^{-10}$ м, а радиус молекул воды – $1,45 \cdot 10^{-10}$ м, вследствие чего проникновение воды в межпакетный зазор и расщепление пакета затруднено.

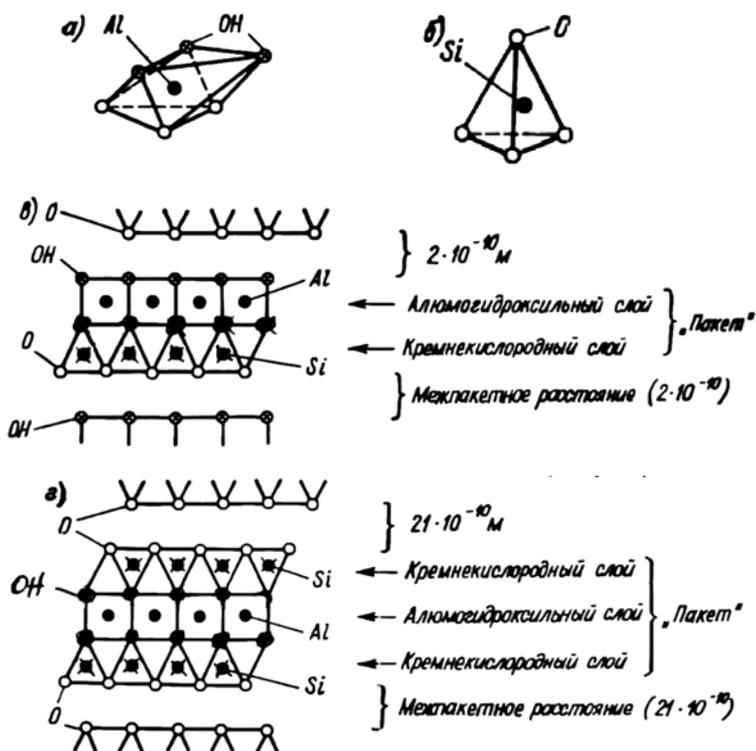


Рис. 4.1. Схема кристаллических решеток глинистых минералов: а) октаэдр; б) тетраэдр; в) решетка каолинита; г) решетка онтмориллонита

Кристаллическая решетка минерала монтмориллонита состоит из трех слоев: двух кремнекислородных и одного гидроксильного (рис. 4.1,г). Так как отдельные пакеты монтмориллонитовой глины соприкасаются плоскостями с одноименными атомами, связь между ними возникает непрочная (валентная). Энергия взаимодействия между пакетами составляет 0,10-0,13 Дж/м². При увлажнении такой глины молекула воды легко проникает в межпакетный зазор, увеличивая его до $20 \cdot 10^{-10}$ м. Этим и объясняют высокую диспергирующую и связующую способность монтмориллонитовых глин.

Гидрослюдистые глины (мусковиты) представляют собой промежуточные продукты разложения от слюд к каолиниту. Структура кристаллической решетки мусковита аналогична структуре монтмориллонита с тем лишь различием, что вместо молекул воды ме-

жду пакетами расположены ионы калия и каждый четвертый ион кремния в кремнекислородном тетраэдре замещен ионом алюминия. В мусковите за счет ионов калия между пакетами действует валентная связь, однако она слабее, чем валентная связь внутри пакета. Межплоскостное расстояние в мусковите составляет около $1,0 \cdot 10^{-10}$ м. Таким образом, наиболее слабые связи между пакетами у монтмориллонита, наиболее прочные – у мусковита, а каолинит занимает промежуточное положение. Прочность связи между пакетами обуславливает способность глин к набуханию.

Механизм формирования прочности песчано-глинистых смесей связан с физико-химическими свойствами глин, которые представляют собой дисперсную коллоидную систему с сильно развитой поверхностью.

При смешивании глины с водой в глинистых суспензиях образуется коллоидный раствор. Коллоидные частицы (мицеллы) имеют вид, как на рис. 4.2.

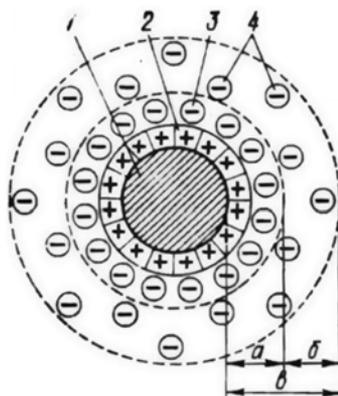


Рис. 4.2. Схема глинистой мицеллы:

- а – адсорбционный слой; б – диффузный слой; в – сольватная оболочка (двойной электрический слой); 1 – ядро (глинистая частичка);
- 2 – ионы; 3 – противоионы; 4 – подвижные противоионы

Около ядра мицеллы 1, т.е. глинистой частицы, располагаются ионы и возникают адсорбционный (а) и диффузный (б) слои. Вместе они образуют двойной электрический слой (в). Противоионы 3, 4 находятся под действием электрического поля заряженной частицы и теплового движения жидкой фазы. Это приводит к динамическому

распределению противоионов подобно облаку, плотность которого убывает по мере удаления от заряженной поверхности. Ионы располагаются вокруг внешних структурных единиц поверхности глины на ненасыщенных валентностях атомов кислорода в дефектных местах.

Прочность концентрированной глинистой суспензии имеет коагуляционную природу и реализуется через водородные связи и электростатическое взаимодействие воды с ненасыщенными атомами и гидроксидами глинистых материалов. Вода, находящаяся на поверхности структурных элементов глин в пределах от 3 до 10 молекулярных слоев (0,8-2,3 нм), под влиянием электрического поля ионов кислорода и гидроксильных групп решетки обладает некоторой упорядоченностью (ориентированной структурой). Эта вода называется жесткой. Она усиливает связь между слоями, осуществляя мостиковую связь между пакетами.

Водные оболочки, расположенные на поверхности частиц глины и находящиеся в поле действия электростатических сил, осуществляют поверхностную связь пакетов. Этот вид влаги называется жидкой водой.

Вклад поверхностных связей в формирование прочности больше, так как они действуют на большей поверхности. Мостиковая связь особенно проявляется в монтмориллонитовых глинах, способных сорбировать некоторые катионы и удерживать их в обменном состоянии. Обменными катионами могут быть Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH^+ , H^+ , Na^+ . Они замещают в пределах адсорбционного слоя ионы Al^{3+} . Количество обменных ионов тем больше, чем дисперснее глина. Поэтому монтмориллонитовые глины обладают более высокими значениями обменных катионов, чем каолинитовые.

При обмене одних ионов на другие глины приобретают новые свойства. Поэтому свойства глин можно изменять их химической обработкой. Например, при обработке глин содой ионы Ca^{2+} заменяются ионами Na^+ .

По отношению $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ различают жирные ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 2,65$) и отощенные ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 2,65$) глины. В смесях, предназначенных для формовки по-сырому, целесообразно использовать жирные глины, а для формовки по-сухому – отощенные.

Минералогический и химический состав глин определяют их качество, как связующих материалов. Как уже указывалось, основными минералами глин являются:

Каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) является основным породообразующим минералом каолиновых глин. Это водный алюмосиликат белого цвета, имеющий твердость по шкале Мооса – 2,0-2,5, плотность – 2580-2600 кг/м³, температуру плавления – 1750-1790 °С. Важно знать те превращения, которые происходят в минерале при его нагреве в широком интервале температур, так как каолиновые глины применяют в составах смесей при получении отливок как из цветных, так и из черных сплавов. При нагреве до 100-140 °С каолинит теряет гигроскопическую воду, при 350-570 °С – конституционную и переходит в метакаолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). При 900-1050 °С метакаолинит распадается на смесь аморфных Al_2O_3 и SiO_2 . В интервале 1200-1280 °С из свободного глинозема Al_2O_3 и кремнезема SiO_2 образуется муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), не обладающий связующей способностью, но имеющий высокую температуру плавления. Именно поэтому каолиновые глины относят к разряду огнеупорных связующих материалов, которые рекомендуется использовать при получении крупных чугуновых и стальных отливок.

Монтмориллонит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) является основным породообразующим минералом бентонитовых глин. В кристаллической решетке монтмориллонита некоторая часть Al^{3+} может быть замещена Mg^{2+} , а Si^{4+} – Al^{3+} , в результате тело частицы глины приобретает электрический заряд. Химический состав монтмориллонита непостоянен. Температура плавления монтмориллонита 1250-1300 °С. При нагревании монтмориллонита от 20 до 100-150 °С выделяется свободная вода, от 500 до 700 °С – конституционная вода, а при 600 °С монтмориллонит теряет способность набухать. При температуре 735-900 °С происходит разрушение кристаллической решетки монтмориллонита и превращение его в аморфное вещество (SiO_2 и Al_2O_3), имеющее температуру плавления 1250-1300 °С, т.е. при нагреве до высоких температур в бентоните не происходит мулитизации, как это имеет место у каолиновых глин. Именно этим объясняется более низкая температура плавления бентонита по сравнению с каолинитом.

Отличается монтмориллонит от других глинистых минералов способностью к интенсивному набуханию при увлажнении. В процессе набухания промежутки между отдельными пакетами минерала значительно расширяются, содержание поверхностно-связанной воды при этом увеличивается с 6 до 30% и более.

Гидрослюдистые глины – промежуточные продукты разложения от слюды к каолину. По химическому составу и физическим свойствам эти минералы непостоянны. Из минералов, присутствующих в гидрослюдистых глинах, преобладает мусковит ($K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$), относящийся к двухслойным алюминиевым гидрослюдам. Учитывая то, что у мусковита наиболее высокая прочность связи между пакетами (по сравнению с каолинитом и монтмориллонитом), он обладает наименьшей способностью к поглощению воды, а следовательно, к набуханию, что обуславливает его минимальные вяжущие свойства. В связи с этим применение гидрослюдистых глин в составах формовочных смесей весьма ограничено.

Кроме вышеуказанных основных минералов глины содержат различное количество примесей, как правило, ухудшающих их свойства, как связующих материалов.

Кварц (SiO_2) содержится практически во всех глинах в количестве от долей процента до 60%, как правило, в виде значительно окатанных зерен. Кварц является инертным материалом в глинистых массах, однако он понижает их связующую способность и пластичность.

Полевые шпаты встречаются в глинах иногда в значительных количествах, причем как в виде тонких, так и в виде более крупных фракций. Чаще они представлены калиевыми полевыми шпатами – ортоклазом или микроклином ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), различающимися только формой кристаллической решетки.

Слюды широко распространены в глинах и содержатся в виде калийной слюды мусковита, биотита и других разновидностей. Даже наиболее простые по составу и чистые каолиновые глины содержат гидрослюды, а в глинах Часов-Ярского месторождения количество слюды достигает 30%.

Карбонаты встречаются чаще всего в виде кальцита ($CaCO_3$), магнезита ($MgCO_3$), доломита ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) и сидерита ($FeCO_3$). Карбонаты могут быть равномерно распылены в глинах или образовывать отдельные включения.

Гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) встречается во многих глинах, часто образуя скопления, видимые невооруженным глазом.

Гидраты оксидов железа *гетит* ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) и лимонит ($2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$) окрашивают глины в цвета от светло-желтого до буро-красного; находятся в тонко распыленном состоянии, в виде примазок или отдельных скоплений.

Пирит (FeS_2) встречается во многих глинах; способствует образованию пригара на отливках.

Глины отличаются непостоянством химического состава даже для одного и того же месторождения. Химический состав глин устанавливается на основании определения различных оксидов, по которым можно судить о пригодности глин в той или иной области.

Свойства глин. *Влажность.* Вода, содержащаяся в глинах, подобно воде, содержащейся в песках, разделяется на входящую в состав минералов и не входящую в них. Монтмориллонит является типичным минералом, содержащим цеолитную воду, которая находится внутри молекул минерала, но не входит в его химический состав. Влажность комовых и молотых формовочных глин определяется по ГОСТ 3594.11-77.

Зерновой состав глин характеризует степень дисперсности и наличие в них крупнозернистых включений. О степени дисперсности можно судить по содержанию частиц размером менее 0,02 мм, количество которых определяется отмучиванием. Для большинства глин содержание таких частиц находится в пределах 75-99 %. Оставшаяся после отмучивания часть глины относится к песчаной фракции, чаще всего состоящей из кварцевых зерен. Для оценки степени дисперсности глинистой составляющей целесообразно определять фракции частиц размером менее 0,001; 0,001-0,005 и 0,005-0,02 мм. Дисперсность глин оказывает существенное влияние на их прочностные свойства. Чем больше величина дисперсности, тем выше вязущие свойства глины. Объясняется это тем, что минимальные по своим размерам глинистые зерна наиболее полно обнаруживают признаки коллоидальности. Дисперсность глины может быть охарактеризована величиной удельной поверхности ее зерен. Так, например, удельная поверхность каолиновых глин находится в пределах 50-150 м²/г, а бентонитовых – 250-500 м²/г и выше. Практикой установлено, что тонкодисперсные глины придают смесям даже при кратковременном перемешивании компонентов существенно более высокую прочность, чем грубодисперсные.

Коллоидальность характеризует способность глин к набуханию в воде с образованием устойчивых коллоидных систем. Сильное влияние на коллоидальность оказывают емкость и состав обменного комплекса глин. В глинах, содержащих в обменном комплексе многовалентные ионы Ca, Mg и других элементов, мелкие частицы

скоагулированы в агломераты большего или меньшего размера. Следовательно, чем больше таких ионов содержится в мицеллах глины, тем меньше ее коллоидальность. Если многовалентные ионы в мицеллах глины заменить одновалентными ионами натрия, то можно добиться высокой дисперсности глинистых частиц.

Наиболее эффективными диспергаторами для глин различных месторождений являются натриевые соли сложных фосфорных кислот – $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Максимальная коллоидальность достигается при определенном содержании диспергатора. При недостатке диспергатора катионы в обменном комплексе заменяются не полностью и частицы глины продолжают оставаться в виде агрегатов. При избытке диспергатора мицеллы глины перенасыщаются ионами натрия, что приводит к снижению электрокинетического потенциала системы «вода – глина» и частицы глины слипаются между собой. Для бентонитовых глин, содержащих в обменном комплексе преимущественно катионы кальция и магния, наилучшим диспергатором является кальцинированная сода (Na_2CO_3).

Определение коллоидальности глин производится следующим образом. В мерный цилиндр объемом 100 мл и диаметром 25 мм насыпают 15 г глины, после чего заливают 95 мл дистиллированной воды. Содержимое взбалтывают вручную в течение 360 с, затем добавляют 1 г оксида магния и 5 мл воды. Содержимое снова взбалтывают в течение 60 с и оставляют в покое на 24 ч. По истечении этого срока по делениям мерного цилиндра отмечают объем осадка, который и является мерой коллоидальности глины, выраженной в процентах.

Набухание и усадка. Образование сольватных оболочек на поверхности частиц глинистых минералов происходит с такой силой, что молекулы воды, втягиваясь между пакетами, раздвигают их. Поэтому при поглощении воды, как правило, наблюдается некоторое увеличение объема глин – набухание. Значительное набухание свойственно бентонитам, в которых наблюдается внутрикристаллическое набухание минеральных частиц. Некоторые бентониты могут увеличивать свой объем в 10-15 раз.

Явление, обратное набуханию (уменьшение объема при высушивании), называется воздушной усадкой или усушкой. Чем мельче частицы, тем больше усадка. Для монтмориллонита она достигает нескольких сотен процентов. Набухание и усадка связаны со степенью дисперсности, минералогическим составом и составом обменных катио-

нов. Толщина слоя воды в системе «глина – вода» определяется общим содержанием воды и степенью дисперсности глинистых частиц.

Водяные пленки, образующиеся на поверхности глинистой частицы, при некотором ограниченном количестве воды способствуют более полному проявлению поверхностных сил сцепления. Так, наибольшая связанность частиц монтмориллонита наступает при толщине водяной пленки 0,8 нм, что приблизительно равно толщине слоя из трех молекул воды. В этом случае связь между частицами воды и глины обусловлена образованием моста, направленного (ориентированного) диполя воды. Такое состояние частиц глины и воды обеспечивает наибольшую прочность формовочной смеси.

При дальнейшем увлажнении глин с образованием водяных пленок большей толщины вода начинает играть роль «смазки», уменьшающей эффект взаимного притяжения частиц. Такое состояние системы «глина – вода» приводит к снижению прочности формовочной смеси. В связи с малой водопоглощающей способностью каолинитовые глины более склонны к переувлажнению, чем бентониты.

Прочность при сжатии во влажном состоянии является одной из основных характеристик песчано-глинистых смесей, применяемых для изготовления сырых форм. На прочность во влажном состоянии наиболее существенное влияние оказывают минералогический состав глин, дисперсность глинистых частиц, емкость и состав обменного комплекса. Прочность песчано-глинистой смеси во влажном состоянии обусловлена физическими и физико-химическими силами взаимодействия материала зерновой основы, глины и воды. Основой прочности смеси являются водородные связи, однако в формировании прочности принимают участие также силы поверхностного натяжения воды, капиллярные силы и силы межмолекулярного взаимодействия. Водородные связи возникают между атомами водорода и атомами наиболее электроотрицательных элементов, в частности кислорода. При наличии мощных водородных связей физические силы взаимодействия обычно отходят на второй план. Водородные связи возникают непосредственно между гидроксильными слоями частиц наполнителя, а также между ними и слоями атомов базальных поверхностей глинистых частиц.

В процессе перемешивания и уплотнения смеси происходит разрыв одних водородных связей и образование других. Аналогично может быть представлено взаимодействие между зёрнами диоксида кремния

и монтмориллонитом или другим глинистым минералом. Представленная схема характеризует состояние смеси, когда большая часть молекул воды испарилась. В сырых формах в смеси находятся свободные молекулы воды. Чем больше слоев этих молекул, тем меньше связь между составляющими компонентами и тем меньше прочность смеси во влажном состоянии. В связи с этим при приготовлении смесей для сырых форм важным является оптимальное соотношение между глиной и водой, которое различно для глин различной минералогической природы и гранулометрического состава. Это соотношение для каждой новой партии глин следует определять опытным путем.

Прочность при сжатии в сухом состоянии является основной характеристикой песчано-глинистых смесей, применяемых для изготовления сухих форм. Она формируется в процессе сушки вследствие возникновения новых водородных связей при испарении воды. Для получения максимальной прочности смесей в сухом состоянии требуется большее содержание воды, чем во влажном. Это обусловлено необходимостью обеспечения более равномерного распределения глинистой оболочки по поверхности зерен наполнителя. В процессе сушки удаляется сначала капиллярная вода, затем рыхлосвязанная и, наконец, прочносвязанная. При этом одновременно происходит усадка смеси, которая может привести к образованию как макро-, так и микротрещин и к снижению прочности смеси в высушенном состоянии. Следовательно, для получения максимальной прочности сухих форм необходимо правильно установить режим сушки для каждой смеси с учетом габаритов опок или стержней. Следует особо помнить о том, что температура сушки никогда не должна быть выше температуры выделения химически связанной воды основного минерала глины.

Долговечность является важным параметром формовочных глин, характеризующим их способность сохранять связующие свойства в процессе многократного использования. Метод испытания глин на долговечность основан на определении потери прочности при сжатии во влажном состоянии после трехкратного нагрева образца смеси. Показатель долговечности глин характеризует их термическую устойчивость при многократных заливках смесей жидким металлом. Следовательно, долговечность глин зависит от их огнеупорности. Каолиновые глины имеют огнеупорность 1400-1750 °С, гидрослюдистые – 1200-1350 °С, а монтмориллонитовые – 1150-1250 °С. К огнеупорным относятся глины, имеющие огнеупорность не ниже 1580 °С.

Классификация глин. В соответствии с ГОСТ 3226-93 «Глины формовочные огнеупорные» глины классифицируют в зависимости от химических и физических показателей (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Классификация глин

Признак классификации	Норма		
	высокая	средняя	низкая
Массовая доля Al_2O_3 , %	св. 33,0	28,0-33,0	23,0-28,0
Массовая доля железа в пересчете на Fe_2O_3 , %	3,0-4,5	1,5-3,0	не более 1,5
Потеря массы при прокаливании, %	14,0-18,0	10,0-14,0	не более 10,0
Коллоидальность, %	св. 20,0	14,0-20,0	8,0-14,0
Концентрация обменных катионов, мг/экв/100 г сухой глины	св. 25,0	15,0-25,0	7,0-15,0

Технические требования к глинам. Формовочные огнеупорные глины должны соответствовать требованиям ГОСТ 3226-93 и техническим условиям на глины конкретных месторождений.

По физико-механическим показателям глины должны соответствовать указанным требованиям (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Физико-механические свойства глин

Марка	Предел прочности при сжатии, кПа, не менее	
	во влажном состоянии	в сухом состоянии
П1	50	350
П2	50	250
П3	50	150
С1	35	350
С2	35	250
С3	35	150
М1	20	350
М2	20	250
М3	20	150

Примечание. П – прочная; С – среднепрочная; М – малопрочная; 1 – высокосвязующая; 2 – среднесвязующая; 3 – малосвязующая. Марка глины, например П3, означает, что эта глина прочная при сжатии во влажном состоянии и малосвязующая при прочности в сухом состоянии.

Массовая доля глинистой составляющей для комовых глин должна быть не менее 65%.

По гранулометрическому составу и массовой доле влаги порошкообразные глины должны соответствовать следующим требованиям:

– на ситах с размером ячеек 0,4 и 0,16 мм остаток должен составлять не более 3,0 и 10 % соответственно;

– массовая доля влаги 6,0-10,0%.

Характеристика глин. Огнеупорные глины добывают в основном предприятия огнеупорной и керамической промышленности. Многие огнеупорные глины удовлетворяют требованиям ГОСТ 3226-93 на формовочные глины и используются в литейном производстве, как правило, для сухих форм.

Глины поставляются в комовом или порошкообразном виде. Комовые глины транспортируются навалом всеми видами транспорта.

Молотые (порошкообразные) глины упаковывают в многослойные бумажные мешки вместимостью 50 кг или в мягкие специальные контейнеры вместимостью до 2000 кг. Молотую глину можно также перевозить насыпью в цементовозах или крытых автотранспортных средствах. Порошкообразную глину необходимо хранить отдельно по маркам в крытых складских помещениях и бункерах, защищенных от влаги.

В формовочную смесь огнеупорную глину целесообразно вводить в виде суспензии. При приготовлении суспензии комовую глину предварительно замачивают, а затем разводят водой до требуемой консистенции в глиномешалке. Однако применение суспензии возможно только в том случае, если общее содержание воды, имеющейся в оборотной смеси и вводимой с суспензией, не превышает допустимого содержания воды для данного состава смеси.

Для смесей, предназначенных для сухих форм, проблем с приготовлением суспензий обычно не возникает. В этих смесях содержание воды, как правило, превышает содержание глины, а набухаемость каолинито-гидроалюминистых глин невысокая. Сложности возникают при приготовлении высокопрочных смесей для автоматических линий, особенно при использовании натриевых бентонитов. В этих случаях необходимо использовать понизители вязкости глинистых суспензий.

4.2.3. Бентонитовые глины

Применение интенсивных методов уплотнения литейных форм на современных автоматических линиях требует использования формовочных смесей, обладающих повышенной прочностью. Достигается это в результате применения в качестве связующего материала в смесях бентонитовых глин, которые кроме основного порообразующего минерала – монтмориллонита могут содержать от 5 до 30% гидрослюдистых минералов, каолинита и других глинистых минералов.

Свойства бентонитовых глин можно разделить на первичные, определяемые при исследовании самих бентонитов (минералогический и химический составы, состав обменных катионов, пластические свойства), и вторичные, проявляющиеся при увлажнении и нагреве глин (связующая способность, термическая устойчивость или долговечность, склонность к образованию ужимин, характеризующая прочностью в зоне конденсации влаги и др.).

Все используемые бентониты можно разделить на четыре основные группы в зависимости от содержания в них монтмориллонита:

1. Высокое (более 70%) содержание монтмориллонита и щелочных катионов (натрия и калия). Такие бентониты можно использовать в естественном состоянии без дополнительной активации.

2. Высокое (более 70%) содержание монтмориллонита и щелочных катионов (магния и кальция). Такие бентониты обладают низкой набухаемостью, что требует их активации содой.

3. Среднее (50-70%) содержание монтмориллонита и катионов кальция и магния. Так же как и бентониты второй группы, перед использованием в составах формовочных смесей требуют активации содой.

4. Низкое (менее 50%) содержание монтмориллонита и обменных катионов. Требуют активации содой и химическими реагентами.

Оценка качества бентонитов, используемых в литейном производстве, осуществляется в соответствии с ГОСТ 28177-89 «Глины формовочные, бентонитовые» (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Физико-механические показатели бентонитовых глин

Марка	Предел прочности при сжатии, Па (кГс/см ²), не менее	Предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги, Па (кГс/см ²), не менее	Термическая устойчивость, единицы, не менее
П1Т ₁	8,826·10 ⁴ (0,9)	0,275·10 ⁴ (0,028)	0,6
П1Т ₂	8,826·10 ⁴ (0,9)	0,275·10 ⁴ (0,028)	0,3
П1Т ₃	8,826·10 ⁴ (0,9)	0,275·10 ⁴ (0,028)	-
П2Т ₁	8,826·10 ⁴ (0,9)	0,196·10 ⁴ (0,020)	0,6
П2Т ₂	8,826·10 ⁴ (0,9)	0,196·10 ⁴ (0,020)	0,3
П2Т ₃	8,826·10 ⁴ (0,9)	0,196·10 ⁴ (0,020)	-
П3Т ₁	8,826·10 ⁴ (0,9)	0,147·10 ⁴ (0,015)	0,6
П3Т ₂	8,826·10 ⁴ (0,9)	0,147·10 ⁴ (0,015)	0,3
П3Т ₃	8,826·10 ⁴ (0,9)	0,147·10 ⁴ (0,015)	-
П4Т ₁	8,826·10 ⁴ (0,9)	-	0,6
П4Т ₂	8,826·10 ⁴ (0,9)	-	0,3
П4Т ₃	8,826·10 ⁴ (0,9)	-	-
С1Т ₁	6,865·10 ⁴ (0,7)	0,275·10 ⁴ (0,028)	0,6
С1Т ₂	6,865·10 ⁴ (0,7)	0,275·10 ⁴ (0,028)	0,3
С1Т ₃	6,865·10 ⁴ (0,7)	0,275·10 ⁴ (0,028)	-
С2Т ₁	6,865·10 ⁴ (0,7)	0,196·10 ⁴ (0,020)	0,6
С2Т ₂	6,865·10 ⁴ (0,7)	0,196·10 ⁴ (0,020)	0,3
С2Т ₃	6,865·10 ⁴ (0,7)	0,196·10 ⁴ (0,020)	-
С3Т ₁	6,865·10 ⁴ (0,7)	0,147·10 ⁴ (0,015)	0,6
С3Т ₂	6,865·10 ⁴ (0,7)	0,147·10 ⁴ (0,015)	0,3
С3Т ₃	6,865·10 ⁴ (0,7)	0,147·10 ⁴ (0,015)	-
С4Т ₁	6,865·10 ⁴ (0,7)	-	0,6
С4Т ₂	6,865·10 ⁴ (0,7)	-	0,3
С4Т ₃	6,865·10 ⁴ (0,7)	-	-
М1Т ₁	4,903·10 ⁴ (0,5)	0,275·10 ⁴ (0,028)	0,6
М1Т ₂	4,903·10 ⁴ (0,5)	0,275·10 ⁴ (0,028)	0,3
М1Т ₃	4,903·10 ⁴ (0,5)	0,275·10 ⁴ (0,028)	-
М2Т ₁	4,903·10 ⁴ (0,5)	0,196·10 ⁴ (0,020)	0,6
М2Т ₂	4,903·10 ⁴ (0,5)	0,196·10 ⁴ (0,020)	0,3
М2Т ₃	4,903·10 ⁴ (0,5)	0,196·10 ⁴ (0,020)	-
М3Т ₁	4,903·10 ⁴ (0,5)	0,147·10 ⁴ (0,015)	0,6
М3Т ₂	4,903·10 ⁴ (0,5)	0,147·10 ⁴ (0,015)	0,3
М3Т ₃	4,903·10 ⁴ (0,5)	0,147·10 ⁴ (0,015)	-
М4Т ₁	4,903·10 ⁴ (0,5)	-	0,6
М4Т ₂	4,903·10 ⁴ (0,5)	-	0,3
М4Т ₃	4,903·10 ⁴ (0,5)	-	-

Марка бентонитовых глин включает в себя: буквенное обозначение прочности при сжатии во влажном состоянии (П – прочная; С – среднепрочная; М – малопрочная); цифровое – предела прочности при разрыве в зоне конденсации влаги (1 – высокосвязующая; 2 – связующая; 3 – среднесвязующая; 4 – малосвязующая); буквенное с индексом – термической устойчивости (T_1 – высокоустойчивая; T_2 – среднеустойчивая; T_3 – низкоустойчивая).

Для определения прочности при сжатии во влажном состоянии готовят 3 кг смеси, состоящей из 95 частей кварцевого песка и 5 частей глины. Смесь перемешивают в течение 2 мин в лабораторном смесителе и добавляют $(6,5-7,0) \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ воды. Увлажненную смесь перемешивают в течение 20 мин и в соответствии с ГОСТ 23409.13-89 определяют уплотняемость, которая должна быть не менее 60%. Затем продолжают перемешивать смесь в смесителе с открытой крышкой, через каждые 1-2 мин определяют показатель уплотняемости и прочности при сжатии по мере естественного подсыхания смеси. Испытание прекращают с момента снижения прочности смеси. За предел прочности во влажном состоянии принимают среднее арифметическое результатов трех определений, при которых прочность при сжатии будет наибольшей.

Метод определения предела прочности при разрыве в зоне конденсации влаги основан на измерении сопротивления образца разрыву при одностороннем поверхностном нагревании. Для проведения испытания прочности при разрыве в зоне конденсации влаги применяют смесь, приготовленную аналогично предыдущему испытанию с показателем уплотняемости 45-50%. За прочность при разрыве в зоне конденсации влаги принимают среднее арифметическое трех результатов.

Метод определения термической устойчивости основан на потере прочности при сжатии во влажном состоянии исходной глины и прокаленной при температуре 550 °С в течение 1 часа.

Термическую устойчивость (T) вычисляют по формуле

$$T = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}, \quad (4.1)$$

где σ_1 – предел прочности при сжатии во влажном состоянии по результатам испытания прокаленной глины, Па;

σ_2 – предел прочности при сжатии во влажном состоянии по результатам испытания исходной глины, Па.

По химико-минералогическим показателям бентонитовые глины должны соответствовать требованиям, указанным в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Химико-минералогические показатели бентонитовых глин

Наименование показателя	Норма
Массовая доля монтмориллонита, %, не менее	30
Концентрация обменных катионов, мг·экв/100 г сухой глины, не менее	30
Массовая доля карбонатов в пересчете на CaCO_3 , %, не более	10
Массовая доля сульфидной серы, %, не более	0,3
Массовая доля железа в пересчете на Fe_2O_3 , %, не более	12,0
Коллоидальность, %, не менее	10,0
Водопоглощение, единицы, не менее	1,5

Классификация глин в зависимости от их химико-минералогических показателей представлена в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Классификация формовочных бентонитовых глин в зависимости от химико-минералогических показателей

Признак классификации	Норма
1	2
1. Массовая доля монтмориллонита, %:	
высокая	св. 70,0
средняя	50,0-70,0
низкая	30,0-50,0
2. Концентрация обменных катионов, мг·экв/100 г сухой глины:	
высокая	св. 80,0
средняя	50,0-80,0
низкая	30,0-50,0

Окончание табл. 4.5

1	2
3. Массовая доля карбонатов в пересчете на CaCO_3 , %: низкая средняя низкая	менее 2,0 2,0-5,0 5,0-10,0
4. Массовая доля сульфидной серы, %: низкая высокая	менее 0,2 0,2-0,3
5. Массовая доля железа в пересчете на Fe_2O_3 , %: низкая средняя высокая	менее 4,0 4,0-8,0 8,0-12,0
6. Коллоидальность, %: высокая средняя низкая	св. 80,0 40,0-80,0 10,0-40,0
7. Водопоглощение, единиц: высокое среднее низкое	св. 6,6 5,1-6,5 1,5-5,0

При суммарном преобладании в обменном комплексе ионов натрия Na^+ и калия K^+ природные бентонитовые глины классифицируются как натриевые (Н), а при суммарном преобладании ионов кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+} – как кальциевые (К).

По гранулометрическому составу и массовой доле влаги порошкообразные бентонитовые глины должны соответствовать требованиям табл. 4.6. Метод определения гранулометрического состава порошкообразных глин основан на количественном распределении частиц по крупности путем сухого рассева на ситах с последующим весовым определением полученных классов от общей массы, взятой для ситового анализа.

Таблица 4.6

Гранулометрический состав и влажность
порошкообразных бентонитовых глин

Наименование показателя	Норма
Остаток, %, не менее, на ситах с размером ячеек, мм	
0,4	3,0
0,16	10,0
Массовая доля влаги, %	6,0-10,0

Условное обозначение бентонитовой глины включает марку и обозначение настоящего стандарта, а также буквенный индекс: *A* – для порошкообразных активированных глин; *H* – для натриевых природных глин; *K* – для кальциевых природных глин, например П2Т₃А ГОСТ 28177-89.

Применение той или иной марки бентонита определяется требованиями, предъявляемыми к качеству формовочной смеси для различных методов формовки (табл. 4.7).

Таблица 4.7

Общие требования к формовочным смесям

Показатели	Безопасная формовка		Формовка в опоках	
	невысокая форма	высокая форма	невысокие опоки	высокие опоки
Содержание глинистой составляющей (< 20 мкм),%	10,0-12,0	12,0-13,0	8,0-10,0	12,0-13,0
Содержание активного бентонита, %	6,0-7,0	8,0-10,0	4,5-6,5	7,0-9,0
Содержание угля (ППП, %	3,0-4,0	4,0-6,0	2,5-3,5	3,5-6,0
Влажность, %	2,8-3,5	3,0-3,5	2,8-3,5	3,2-3,8
Размер зерен песка, мм	0,18-0,24	0,18-0,24	0,20-0,30	0,20-0,25
Уплотняемость, %	35-45	35-40	40-45	40-45
Газопроницаемость	70-90	80-120	60-80	80-150
Предел прочности при сжатии, кг/см ²	1,0-1,4	1,4-2,0	0,8-1,2	1,2-2,0
Предел прочности в зоне конденсации влаги, кг/см ²	16,0-25,0	25,0-45,0	16,0-40,0	25,0-45,0

В работе [15] достаточно подробно описаны бентониты различных месторождений и установлено, что на их качество основное влияние оказывает содержание монтмориллонита, а также состав и концентрация обменных катионов. Так, с повышением монтмориллонита связующая способность бентонитов увеличивается. Известно, что бентонит Вайоминга (США), содержащий более 90% монтмориллонита, имеет прочность на сжатие более 0,12 МПа. Асканский бентонит (Россия) при содержании монтмориллонита около 85% имеет прочность около 0,10 МПа, а при содержании монтмориллонита 90-95% – более 0,13 МПа. Статистический анализ позволил установить математическую зависимость между пределом прочности (σ) песчано-бентонитовой смеси и содержанием монтмориллонита (мас. %) в бентоните (А):

$$\sigma = 0,1777 + 0,00973 A. \quad (4.2)$$

Прочность при разрыве в зоне конденсации влаги зависит в первую очередь от количества и типа обменных катионов бентонита. Величина этого показателя в значительной степени является критерием склонности формовочных смесей к образованию таких дефектов отливок, как ужимины, обвалы, выпадения кома смеси с отливкой из опок без крестовин, разрушение кома смеси при безопочной формовке и др.

Прочность формовочной смеси в зоне конденсации влаги возрастает по мере увеличения в глине содержания натриевого монтмориллонита. Искомому результату можно достигнуть, вводя в кальциевый бентонит определенное количество соды, т.е. путем перевода кальциевого бентонита в натриевый при его активации.

Механизм формирования прочности в зоне конденсации влаги заключается в следующем. В процессе заливки формы расплавом температура поверхностных слоев достигает 1300 °С и более, постепенно уменьшаясь к ее внутренним слоям. При этом в соответствии с теорией сушки А. В. Лыкова влага из слоев, соприкасающихся с металлом, интенсивно мигрирует во внутренние слои формы, поглощаясь бентонитом. В результате такого интенсивного теплового воздействия на форму жидкого расплава происходит быстрое высыхание рабочей поверхности и образование в зоне контакта с расплавом прочной корки на поверхности формы.

Плотность потока влаги (i) в массе формовочной смеси, по А.В. Лыкову, может быть представлена в следующем виде:

$$i = -k\gamma_0(\text{grad } u + \delta \text{ grad } t), \quad (4.3)$$

где k – коэффициент влагопроводимости;

γ_0 – плотность жидкости;

δ – коэффициент термовлагопроводности;

$\text{grad } u$ – градиент влажности;

$\text{grad } t$ – температурный градиент.

Знак "минус" в выражении (4.3) свидетельствует о направленности потока влаги от источника теплоты в глубь формы. Таким образом, тепловое взаимодействие жидкого расплава и литейной формы может быть представлено как процесс мгновенной сушки поверхности формы с направленной миграцией влаги. В результате перераспределения влаги в приповерхностных слоях формы возникают внутренние напряжения, следствием чего может быть растрескивание и отслоение поверхностной корочки формы и образование вследствие этого литейного брака, называемого ужиминной.

Как указано в [11], главную роль в начальном периоде разрушения формы играют глинистые связующие материалы и в первую очередь бентонит, который адсорбирует и поглощает мигрирующую из зоны контакта «металл – форма» влагу. В результате этого над приповерхностной отвержденной коркой образуется зона конденсации влаги, являющаяся своеобразным «буфером», релоксирующим напряжения в отвержденной поверхностной корке формы. Поэтому, чем выше температура, при которой сохраняется способность бентонита к набуханию, т.е. чем больше предел прочности его в зоне конденсации влаги (стандартное свойство бентонита, табл. 4.3), тем большее количество влаги он может поглотить из мгновенно отверждающейся в процессе заливки корки формы и тем самым способствовать предотвращению возможности образования ужимин.

При выборе той или иной марки бентонита необходимо учитывать его термическую устойчивость, т.е. способность сохранять свои свойства при высоких температурах (500-800 °С). Установлено, что на этот параметр основное влияние оказывает содержание в

бентоните железа, увеличение доли которого приводит к снижению термостойкости. Весьма важно, что термостойкость бентонита не только проявляется при взаимодействии формовочной смеси с расплавленным металлом, но и влияет на характер и температуру фазовых изменений, связанных с взаимодействием отдельных компонентов смеси при высоких температурах.

При смешивании исходных формовочных материалов: песка, бентонита, воды, угля и других происходят сложные процессы, когда пленка бентонита покрывает зерна кварца, а частички угля располагаются на пленке связующего вещества или слегка погружаются в него. Под действием тепла, выделяемого металлом, глинистые пленки с продуктами разложения угля и зернами кварца постепенно спекаются, образуя так называемые оолитовые зерна [15]. Поверхность агрегата оолитизированных зерен пористая, с большим количеством трещин. При этом резко увеличивается влагоемкость формовочной смеси. Оолитизированные зерна при нагреве меньше расширяются, что обуславливает снижение термических напряжений в поверхностных слоях формы. Благодаря этому смеси, содержащие оолитизированные зерна, менее склонны к образованию поверхностных дефектов, особенно ужимин, по сравнению со смесями из мономинеральных кварцевых песков.

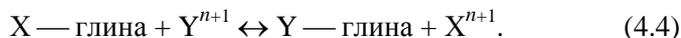
Процесс оолитизации получает развитие после 550-650 °С. Твердофазовые превращения начинаются при различных температурах. В бентонитах с низкой термостойкостью при температуре 650-680 °С, в бентонитах с высокой термостойкостью при температуре 750-780 °С. В американском или высокотермостойком греческом бентоните новые фазы образуются при температуре 780 °С и выше, в низкотермостойких бентонитах – при температуре порядка 680 °С.

Водопоглощение, связующая способность, термическая устойчивость бентонитовых глин связаны с процессами гидратации и регидратации и зависят от обменного комплекса, характеризующего катионно-обменной емкостью и способностью бентонитов к ионному обмену в водной среде. Сущность этого процесса заключается в следующем.

Ионы, расположенные на внешних поверхностях пакетов глины, имеют менее прочные связи с основной решеткой кристалла, чем ионы внутренних слоев. Поэтому часть внешних ионов при соответствующих условиях может быть замещена другими ионами, на-

ходящимися в дисперсионной среде, без нарушения целостности кристаллической решетки. Это явление называют ионным обменом.

Ионный обмен схематически можно представить следующим образом:



Смещение реакции вправо или влево зависит от природы и концентрации ионов X и Y , а также от природы самой глины. Обменными ионами в глинах являются главным образом катионы натрия, калия, водорода, кальция и магния. Максимальное количество ионов, которое может быть замещено в глине, называют суммой обменных катионов, которая колеблется в следующих пределах (мг·экв/100 г сухой глины): для каолинитовых – 10-35, гидрослюдистых – 10-25, монтмориллонитовых – 35-135. Увеличение удельной поверхности приводит к увеличению суммы обменных катионов.

Ионный обмен в значительной степени изменяет химический состав глин. Так, при обмене ионы Si^{4+} замещаются ионами Al^{3+} и далее ионы Al^{3+} замещаются ионами Mg^{2+} или Ca^{2+} . Последние в свою очередь могут быть замещены ионами K^+ или Na^+ . Ионы решетки глинистого минерала переходят в раствор, из которого в несбалансированные по электронам ячейки поступают другие, имеющиеся в нем ионы. Если пакеты заряжаются зарядами одинаковых знаков, то они отталкиваются друг от друга, что ведет к самопроизвольному диспергированию глины. Такое явление наиболее активно наблюдается у бентонитовых глин.

Бентониты различных месторождений различаются не только по количеству обменных катионов, но и по их качественному составу. Определяющим фактором высокой связующей способности бентонитовых глин, в частности предела прочности в зоне конденсации влаги, является преобладание щелочных катионов (Na^+ и K^+) в обменном комплексе [13] (табл. 4.8). Химический состав этих бентонитов приведен в табл. 4.9.

Таблица 4.8

Сумма обменных катионов, коэффициент щелочности, дисперсность и связующая способность природных бентонитовых глин

Месторождение	Сумма обменных катионов, мг-экв/100 г	Коэффициент щелочности (Na ⁺ + K ⁺ /Ca ²⁺ + Mg ²⁺)	Дисперсность, %			Связующая способность	
			>60 мкм	60-1,5 мкм	<1,5 мкм	2	3
Асканское	101,1	2,73	13,5	12,7	73,8	0,088	1,9
Огланлинское	88,35	18,40	1,6	8,7	89,7	0,090	2,3
Черкасское	85,09	0,09	20,5	57,3	22,2	0,095	0,7
Гумбрийское	81,86	0,03	65,5	24,5	10,0	0,072	0,5
Горбское	40,50	1,14	26,5	33,2	40,3	0,085	0,6

Примечания:

1 – предел прочности при сжатии во влажном состоянии, МПа;

2 – предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги, кПа.

Таблица 4.9

Химический состав бентонитов (масс. %)

Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	SO ₃
Асканское	54,74	17,83	4,2	2,01	2,03	3,74	0,19
Огланлинское	68,10	11,91	3,67	1,10	2,10	1,38	0,12
Черкасское	60,40	19,30	7,75	1,20	1,56	0,41	0,08
Гумбрийское	58,6	14,67	2,98	1,60	2,00	0,34	0,15
Горбское	52,70	25,01	11,40	0,38	0,68	1,02	0,10

Учитывая то, что в настоящее время на рынке связующих материалов имеется достаточно большое многообразие бентонитов, многих потребителей привлекает относительно низкая стоимость некоторых из них. Однако опыт их применения показывает, что выигрыш на самом деле является кажущимся и возникающие суммарные потери значительно выше, чем при использовании высококачественных бентонитов, несмотря на их более высокую стоимость.

В связи с этим Ф.С. Квашой [15] была предложена актуальная методика комплексной оценки качества бентонитов для литейного производства. При такой оценке одним из основных признаков качества бентонита является его термическая устойчивость.

С понижением термостойкости бентонитов возрастает интенсивность дегидратации («выгорания» или «омертвления») бентонита при изготовлении одних и тех же отливок, и для того чтобы исключить накопление в формовочной смеси избытка шамотизированного («неактивного») бентонита, приходится увеличивать ввод в смесь освежающих материалов. Необходимо также при этом учитывать факт заметного увеличения количества подлежащей захоронению отвальной смеси. Поэтому при оценке качества бентонита необходимо учитывать затраты как на формовочные материалы, так и на захоронение образующихся отходов формовочной смеси при производстве 1 т годного для промышленного использования литья.

Расход бентонита складывается в основном из следующих составляющих: а) потерь бентонита при деструкции с учетом вентиляции; б) потерь смеси на грохотах (с выбитыми отливками) и некоторых других.

Потери бентонита в смеси от термодеструкции составляют:

$$\Delta\delta = A_{\delta} \cdot K_{\delta} \cdot (M/Q) \cdot C, \% \quad (4.5)$$

где A_{δ} – требуемое содержание активного бентонита в формовочной смеси, %;

M/Q – отношение металл/смесь в литейной форме;

C – доля тепла, передаваемого форме при охлаждении отливки;

K_{δ} – коэффициент термодеструкции («термоизноса») бентонита в формовочной смеси, содержащей уголь.

Потери с вентиляцией составляют: $\Delta_{\text{вент.}} = l_{\text{в}} \cdot h / 100, \%$,

$l_{\text{в}}$ – содержание активного бентонита в вентилируемом продукте, %;

h – количество формовочной смеси, теряющейся в каждом цикле с вентиляцией, %.

При деструкции бентонита в каждом цикле в формовочной смеси остается $\Delta\delta (100 - a) / 100$, где a – количество дегидратированного бентонита, закрепляющегося (оолитизирующегося) на поверхности кварцевых зерен, %.

Чтобы предотвратить накопление неактивной мелочи, ее необходимо выводить из смеси.

Часть мелочи выводится из смеси за счет вентиляции ($l_n \cdot h / 100$) и (ΔP):

$$\Delta P = \Delta\delta(100 - a)/100 - l_n \cdot h/100 - H_{отл.}(A_{\delta} + H)/100, \%. \quad (4.6)$$

Для этого необходимо вывести часть смеси $B = 100 \Delta P/H + \Delta P$, необходимую для стабилизации содержания неактивной мелочи в смеси.

В (4.6) l_n – содержание неактивной мелочи в вентилируемом продукте, %;

H – требуемое содержание неактивной мелочи в формовочной смеси, %;

$H_{отл.}$ – количество формовочной смеси, пригорающей к отливкам и удаляемой из системы при выбивке.

Коэффициент термоизноса для любого формовочного материала может быть определен путем последовательной заливки формы, изготовленной из смеси известного состава без освежения и анализа изменения содержания определяемого компонента после каждого цикла.

Между коэффициентом термоизноса бентонита K_{δ} и его термической устойчивостью T , определяемой по ГОСТ 28177-89, имеется эмпирическая зависимость:

$$K'_{\delta} = 0,96 - 0,63 T. \quad (4.7)$$

Эта зависимость получена по результатам многократных заливок технологических проб в формы, изготовленные из смесей с 20 различными бентонитами. При этом было установлено, что коэффициент термоизноса любого бентонита существенно увеличивается при наличии в формовочной смеси органических добавок, например угля. Зависимость получена для бентонитов 10 различных месторождений с добавкой 5% углеродосодержащих соединений (ППП = 4,2...4,5%). Коэффициент термоизноса в этом случае может быть определен по формуле

$$K_{\delta} = 1,436 - 0,964 T. \quad (4.8)$$

Величина требуемого освежения по бентониту (C_{δ}) может быть определена по формуле

$$C_{\delta} = \Delta\delta + l_{\delta} \cdot h/100 + B_{\phi}(A_{\delta} - \Delta\delta - l_{\delta} \cdot h/100)/100, \% \quad (4.9)$$

где B_{ϕ} – фактический вывод смеси из смесеприготовленной системы за каждый цикл, %.

Аналогично можно определить требуемое освежение по любому другому компоненту смеси.

Требуемое освежение по песку $C_{п}$ можно рассчитать по формуле

$$C_{п} = B_{\phi} - (C_{\delta} + C_{y} + \dots) - jQ_{ст}/Q, \% \quad (4.10)$$

где $Q_{ст}/Q$ – количество стержней в форме, отнесенной к массе формовочной смеси;

J – доля стержневых остатков, попадающих в смесь в виде песка, %.

Ниже приведен пример оценки качества бентонита для литейного производства по ожидаемому расходу материалов при использовании пяти разновидностей бентонитов с различными прочностными показателями и термической устойчивостью. Расчет выполнен для производства одних и тех же чугунных отливок с соотношением металл/смесь (M/Q) в системе, равным 1/8 при выходе годных изделий, составляющем 65%.

Требуемая прочность формовочной смеси при уплотняемости 45% – 1,6-1,8 кг·см²; коэффициент теплораспределения $C = 0,8$; потери смеси с вентиляцией $h = 0,5\%$; содержание бентонита в вентилируемом продукте $l_{\delta} = 20\%$; угля $l_{y} = 10\%$; мелочи – 20%; потери смеси, пригоревшей к отливке, $H_{отл.} = 0,3\%$. Остальные параметры формовочных смесей для сравниваемых бентонитов приведены в табл. 4.10. При расчетах принято, что требуемое содержание активного бентонита в смесях пропорционально их прочности, содержание неактивной мелочи (H) постоянно и равно 3%; $Q_{ст}/Q_{\phi} = 2,0\%$; $j = 70\%$. Потери при прокаливании для данных смесей – 5,0%.

При расчете требуемого вывода смеси из системы и соответственно количества отходов, подлежащих захоронению, принято, что если расчетное значение требуемого для стабилизации содержания

неактивной мелочи $V_{\phi} < 3,0\%$, то V_{ϕ} будет равно 3,0. В противном случае V_{ϕ} будет равно V .

Исходя из качества, связующей способности и термостойкости бентонитов различных месторождений, их расход на 1 т годного литья может быть ориентировочно оценен, как в табл. 4.10.

Таблица 4.10

Расчетный расход формовочных материалов на 1 т годного литья при использовании бентонитов различного качества

Месторождение	Расход материалов на 1 т годного литья, т			Количество смеси, подлежащей утилизации, кг/т
	Бентонит	Уголь	Песок	
О-в Милос, Греция	86,0	29,5	81,0	369,0
Черногорское, Хакассия	103,0	29,5	111,5	416,0
Кырджали, Болгария	125,0	32,0	246,0	575,0
Черкасское, Украина	133,0	33,0	279,0	618,0
Тарн-Варское, Поволжье	221,0	36,9	504,4	935,0

Следует отметить, что на расход бентонита, так же как и на количество смеси, подлежащей утилизации, существенное влияние оказывают марка сплава, температура заливки, геометрические размеры и масса отливки. Поэтому данные, приведенные в табл. 4.10, являются расчетными и их следует учитывать только как ориентацию порядка цифр при использовании того или иного бентонита.

В ряде случаев, когда качество бентонита не удовлетворяет предъявляемым техническим требованиям, осуществляется процесс его активации, заключающийся в искусственном изменении обменного комплекса путем замещения катионов магния и кальция на катионы натрия. Это приводит к существенному увеличению набухаемости бентонита и, как следствие, к повышению вяжущей способности.

Существуют два основных способа активации бентонитов: мокрый и сухой. При мокрой активации готовят пасту или суспензию из бентонита, воды и соды, высушивают смесь, а затем ее измельчают. При этом получают собственно активированный бентонит, в котором, в основном, произошла реакция ионного обмена – ионы Na^+ адсорбировались на поверхности частичек бентонита, а нерастворимые или слаборастворимые соли типа CaCO_3 и MgCO_3 выпали в осадок.

Сухую активацию осуществляют путем механического перемешивания соды с бентонитом в определенной пропорции. Активация бентонита при таком способе происходит или при непосредственном контакте бентонита с рудным концентратом определенной влажности (процесс окомкования), или за счет естественной влажности самой бентонитовой глины.

Возможен и некий промежуточный способ активации. Например, фирма «Silver a. Barite» (Греция), которая является самым крупным поставщиком бентонита в Европе, добивается глубокой и равномерной активации влажного бентонита за счет длительного его перемешивания с содой и «вылеживания» сырья на специальном полигоне.

Однако вне зависимости от способа, сущность процесса активации заключается в замещении катионов диффузного слоя (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) катионами Na^+ с помощью натриевых солей, анионы которых образуют в воде труднорастворимые соли с катионами кальция и магния. Такими солями являются: углекислый натрий (Na_2CO_3), тринатрийфосфат (Na_3PO_4), с которыми кальций и магний наиболее активно образует нерастворимые или труднорастворимые соли.

В Na-форме бентонит является высокодисперсным материалом, но прочность его единичных контактов недостаточно высока. В Ca-форме бентониты менее дисперсны, однако они прочнее связывают воду. При наличии в мицелле $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}$ катионов создаются оптимальные дисперсность и прочность контактов между частицами и соответственно оптимальные прочностные свойства бентонитов. За оптимальную принимается максимальная прочность в зоне конденсации влаги, которая достигается при содержании в обменном комплексе 50-60% щелочных катионов и 40-50% щелочно-земельных.

Наиболее сильный эффект активации бентонитов проявляется в повышении очень важного параметра формовочных смесей – прочности в зоне конденсации влаги.

Так, при содержании 50% монтмориллонита в бентоните показатель прочности в зоне конденсации влаги в результате активации повышается с 0,5 до 2,1 кПа, а при содержании монтмориллонита 65% этот показатель соответственно изменяется с 0,7 до 3,4 кПа. С увеличением содержания монтмориллонита повышается также оптимальное содержание активатора с 2,5 до 4,5 %.

Глинистое сырье перерабатывается по следующей технологической схеме с использованием стандартного оборудования.

С приемного склада глинистое сырье грейферным краном подается в приемные бункера глинорезных машин типа ГРМ-2, где осуществляется предварительное измельчение глины до получения материала в виде пластин толщиной 10-30 мм, шириной 30-100 мм и длиной 50-100 мм. В глинорезной машине осуществляется также отделение от глинистого сырья инородных твердых включений в виде кусков плотносцементированных карбонатных пород.

Применяемая в качестве активирующего реагента кальцинированная сода загружается в приемные бункера и по системе шнековых питателей и дозаторов подается в смесители (глиномешалки, глинорастиратели) в количестве $(3,5 \pm 0,5)\%$ от массы глины в пересчете на сухое вещество. Активированная таким образом глина в виде комьев размером 20-50 мм подается в сушила при температуре около 150 °С. Высушенная до влажности 15% глина измельчается в роторной дробилке до кусков размером не более 12 мм, после чего осуществляется тонкое измельчение, как правило, в шаровых мельницах.

В настоящее время на основе высококачественных бентонитовых порошков создаются комплексные связующие материалы, содержащие в своем составе, наряду с бентонитом, различные противогригарные, противожиминные и другие добавки, способные существенно улучшить качество формовочных смесей и отливок. К таким материалам относится, например, фюркарбен, производимый австрийской фирмой «Furtenbach». Аналогичные материалы выпускают различные фирмы Германии, Франции, Англии и других стран.

4.2.4. Гидратационные связующие материалы

К классу гидратационных вяжущих относятся в первую очередь цементные связующие материалы. Получают цемент путем обжига измельченных пород известняка, глины и других минералов при температуре 1300-1450 °С, после чего осуществляется процесс размалывания, совмещаемый с перемешиванием с гипсом и другими добавками. Полученный материал называется портландцементным, основными минералами которого являются трехкальциевый силикат (алит) $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и двухкальциевый силикат (белит) $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Ориентировочный химический состав портландцемента следующий

(масс. %): CaO – 63; SiO₂ – 22; Al₂O₃ – 6; Fe₂O₃ – 3; MgO – 1,5, другие оксиды (Na₂O, K₂O, TiO₂) – остальное. Кроме указанных силикатов в составы различных марок цементов могут входить также трехкальциевый алюминат 3CaO·Al₂O₃ и четырехкальциевый алюмоферрит 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃.

В основе отверждения цементных смесей лежит процесс гидратации минералов при взаимодействии с водой, который заключается в растворении клинкерных фаз и последующем выделении кристаллогидратов из пересыщенного раствора. Выделяющиеся кристаллогидраты срастаются в конгломераты, т.е. происходит своеобразный процесс полимеризации. Наряду с этим имеет место механизм твердения, основанный на протекании топохимической (гетерогенной) реакции гидратации материалов. Вначале протекает гетерогенная реакция образования кристаллогидрата, а затем происходит его растворение. На более поздних стадиях гидратация осуществляется в глубине зерна. Реакции основных минералов с водой с достаточно высокой степенью достоверности можно представить в следующем виде [16]:



Для приготовления смесей вводят 10-12% цемента и примерно такое же количество воды. Оптимальное водоцементное отношение составляет 0,6-0,9. Процесс твердения цементных смесей происходит очень медленно, иногда более трех суток. Прочность через 4 ч составляет 0,1-0,15 МПа.

Более быстро твердеют глиноземистые цементы, содержащие минералы: 3CaO·Al₂O₃, 5CaO·3Al₂O₃ и CaO·2Al₂O₃ (основной минерал). Их гидратация идет по реакции [8]:



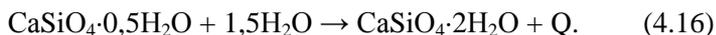
Учитывая то, что скорость отверждения цементных смесей низка и не всегда отвечает технологическим требованиям, в их состав вводятся так называемые ускорители отверждения цемента. К ним

относятся: оксизан, патока-мелясса, водные растворы гидролизных сахаров (побочных продуктов переработки древесины на целлюлозу сульфатным методом), триполифосфат, гипс, карбонаты щелочных металлов, органические материалы (меламиновые смолы, триэтанолламин) и др. Неорганические добавки повышают растворимость клинкерных фаз, а триэтанолламин ускоряет гидратацию, что приводит к возрастанию скорости отверждения цементных смесей. Расход активаторов составляет обычно 5-20% от массы цемента в смеси.

К преимуществам цементных смесей, определяющим целесообразность их использования для изготовления крупных и кессонных форм, относится дешевизна, экологическая и санитарно-гигиеническая безопасность, удовлетворительная термостойкость, хорошая выбиваемость из отливок. Последняя обеспечивается тем, что при нагреве цементные связки дегидратируются, теряют прочность, а сами смеси разупрочняются.

Недостатком цемента является снижение их активности при длительном хранении во влажной атмосфере из-за образования гидратных оболочек на их частицах. Поэтому цемент следует хранить в сухой атмосфере в мешках или герметичных емкостях. Кроме того, цементные связующие не позволяют обеспечить высокую прочность форм, что резко ограничивает область их применения.

К классу гидратационных вяжущих, используемых в литейном производстве, относится также *полуводный гипс*: строительный (β -CaSiO₄·0,5H₂O) и высокопрочный (супергипс) (γ -CaSiO₄·0,5H₂O). В состав смеси, наряду с 90-95% кварцевого песка и 5-10% гипса, вводится необходимое для его отверждения количество воды. Отверждение происходит в результате протекания процесса гидратации, сопровождаемого экзотермическим эффектом:

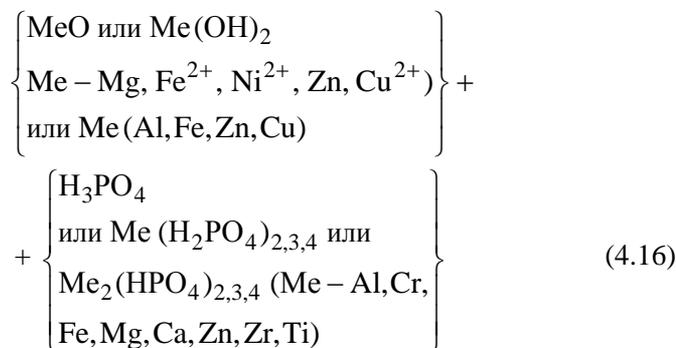


В результате затворения водой гипс в течение нескольких минут образует прочный кристаллический каркас двуводного гипса (CaSiO₄·2H₂O), связывающий зерна песка в единую массу. В процессе заливки формы расплавом кристаллизационная вода (2H₂O) полностью удаляется, а сам минерал разрушается, обеспечивая хорошую выбиваемость смеси из отливки. Но следует отметить, что термостойкость песчано-гипсовых смесей недостаточна для исполь-

зования их при получении отливок из черных сплавов. Поэтому их можно применять только для изготовления отливок из цветных сплавов. Однако учитывая, что песчано-гипсовые смеси значительно уступают по своим физико-механическим свойствам песчано-смоляным смесям, их применение в современном литейном производстве ограничено.

4.2.5. Фосфатные связующие композиции

Данные композиции представляют собой гетерогенные системы, состоящие из двух и более компонентов: оксида или гидроксида с основными свойствами и ортофосфорной кислоты или водного раствора кислого ортофосфата. Вместо оксида или гидроксида в тех же целях могут использоваться порошки некоторых металлов. Схематически эта система может быть представлена следующим образом [14]:



Отверждение такой композиции происходит вследствие взаимодействия оксидов металла и фосфорной кислоты. В результате образуются кристаллогидраты, обладающие как высокой адгезией к поверхности наполнителя смеси, так и собственной большой когезионной прочностью. Примером такого взаимодействия может быть реакция между фосфорной кислотой и оксидом железа с образованием кристаллогидрата $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



Фосфатные связующие характеризуются мольным или массовым соотношением $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Me}_2\text{O}_m$.

Металлофосфатные связующие на основе оксидов железа и магния твердеют при комнатной температуре и могут использоваться в составах ХТС. Композиции на основе алюминия и хрома твердеют при нагреве. При твердении и нагреве они приобретают полимерные структуры типа $Me_nO_m \cdot P_2O_5 \cdot kH_2O$, а после прокаливания – $Me_nO_m \cdot P_2O_5$. Алюмофосфатные связующие твердеют при 350-400 °С. Если же к ним добавить один из металлов (Fe, Cr, Mn, Mg, Ca), то образуются соединения $Me_nO_m \cdot Al_2O_3 \cdot P_2O_5$, которые отверждаются при комнатной температуре.

Металлофосфатные связующие композиции применяют для получения ХТС, для изготовления стержней, упрочняемых тепловой сушкой и в нагреваемой оснастке.

Формовочные смеси с металлофосфатными связующими обладают высокой упрочняющей способностью, термостойкостью, хорошей выбиваемостью, нетоксичностью, высокой долговечностью.

В практике литейного производства фосфатные связующие композиции изготавливаются из различных исходных материалов непосредственно в литейных цехах. Единственным фосфатным связующим массового промышленного выпуска являются *алюмохромфосфатная связка (АХФС)*, имеющая химическую формулу $CrAl_{(4-n)}(H_2PO_4)_2$, где $n = 1 \dots 3$. Мольное соотношение оксидов (масс. %): $Cr_2O_3 - 3,7-4,5$; $Al_2O_3 - 6,5-10,0$; $P_2O_5 - 35-39$.

Алюмофосфатная связка (АФС) – $Al_x(H_{3-x}PO_4)_3$, где $x = 1 \dots 3$. Является она продуктом взаимодействия глиноземистых материалов с H_3PO_4 при массовом соотношении $P_2O_5 / Al_2O_3 = 3 \dots 4$. Эта связующая композиция может применяться как в составах смесей, отверждаемых при температуре 350-400 °С, так и в составах противопожарных красок. Если к АФС добавить один из металлов (Fe, Cr, Mn, Mg, Ca), то продуктом отверждения при комнатной температуре являются соединения $Me_nO_m \cdot Al_2O_3 \cdot P_2O_5$, обладающие высокой адгезионной и когезионной прочностью.

В качестве порошковой составляющей в холоднотвердеющих фосфатных системах находят применение такие оксиды железа и магния, как, например, железорудный концентрат ($Fe_2O_3 - 40-50\%$, $FeO - 45-55\%$), железная окалина ($Fe_2O_3 - 57-75\%$, $FeO - 20-29\%$), порошок магнитный черный ($Fe_2O_3 - 92-100\%$, $FeO - 0-8\%$), металлургическая пыль – продукт обеспыливания дымовых газов от пла-

вильных печей (Fe_2O_3 – 47-86%, FeO – 2-15%, CaO – 1,5-1,8%, MgO – 1,0-1,5%, SiO_2 – 5-10%, Al_2O_3 – 1-13%, C – 0,3-2,0%), медеплавильные шлаки цветной металлургии (Fe_2O_3 – 3,5-7,0%, FeO – 30-42,5%, CaO – 2-5%, MgO – 1-14%, SiO_2 – 34,0-42,5%, Al_2O_3 – 6,5-8,5%) и др.

В табл. 4.11 представлены примеры фосфатных связующих систем, используемых в литейном производстве.

Таблица 4.11

Литейные фосфатные связующие системы

Компоненты фосфатных связующих				Примечание
H_3PO_4 или кислый ортофосфат	Расход (масс. ч) на 100 масс.ч. песка	Материалы на основе оксидов или	Расход, % от массы или ортофосфата	
1	2	3	4	5
43-48-процентная H_3PO_4	7,5-9,5	Обезжиренная Fe-окалина ($S_{\text{уд}} = 1000 \dots 1500 \text{ см}^2/\text{г}$)	69-75	Для повышения живучести H_3PO_4 смеси и исключения разупрочнения форм и стержней в 100 масс. ч H_3PO_4 вводят 0,3-0,4 масс. ч лимонно-кислого аммония
H_3PO_4 или АХФС	2-4	Fe-руда и ее концентраты, Fe-окалина, пыль плавильных печей, пыль или шлам от обдирки отливок, крокус, Fe-порошок	50-150	
H_3PO_4	3,5-10	Трифолин	110-130	
Mg-Al-фосфат или Ca-Mg-Al-фосфат	3,5-5,0	Металлургическая (бегхаузная) пыль	85-100	
АХФС	2-5	Al-пудра	25-40	
50-70-процентная H_3PO_4	4-5	Молотый хроммагнетит	200	$S_{\text{уд}}$ хроммагнетита до 2000 $\text{см}^2/\text{г}$; содержание MgO 55-65 масс. долей, %; H_3PO_4 пассирует добавкой мочевины

1	2	3	4	5
60-70-процентная H_3PO_4	2,5-3,2 2,0-2,2	Пассивированный металлургический магнезит, плавленный магнезит	50 60	
АФС, модифицированная	5-6	Магнезитохромит	120	
B_2O_3	2-4	MgO	50-100	Рекомендация фирмы Ashland (США)
АХФС*	3,5	-	-	250 °С, 15 мин
АХФС + глицерин	(2,0...2,3)+ (0,5...1,0)	-	-	
АХФС*	3-6	Зола-унос ТЭЦ	35-65	
H_3PO_4 *	8,5-10,5	Боксит молотый	250-300	

* Тепловое отверждение форм и стержней

4.2.4. Силикатные связующие материалы и их композиции

В эту группу связующих материалов входят водные растворы щелочных силикатов – жидкие стекла, отличающиеся низкой стоимостью, доступностью и хорошими экологическими показателями.

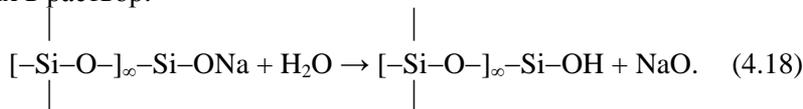
Жидкое стекло (ГОСТ 13079-81) для литейного производства получают из водорастворимых силикатов натрия «мокрым» или «сухим» способами. «Мокрый» способ заключается в том, что производство жидкого стекла осуществляется в автоклаве путем растворения материалов на основе кристаллического или аморфного кремнезема в водном растворе едкого натра при давлении 1,5-2,5 МПа. Однако этот процесс длителен по времени и отличается низкими технико-экономическими показателями, в связи с чем применимость его в производстве жидкого стекла ограничена.

Наиболее широко используется так называемый «сухой» метод производства жидкого стекла, осуществляемый в два этапа. Первый – это производство силикат-глыбы, которое осуществляется на стекольных заводах путем сплавления при температуре 1300-1500 °С кварцевого песка с содой, сульфатом натрия и углем. Второй – автоклавное растворение силикат-глыбы в воде при давлении 0,4-0,8 МПа, т.е. непосредственное получение жидкого стекла с заданными технологическими свойствами.

Получаемое таким образом натриевое жидкое стекло представляет собой коллоидный водный раствор силиката натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

В жидком стекле содержатся молекулы $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Na_2SiO_3 , эвтектика $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$, а также ионы Na^+ , H^+ , OH^- , $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, SiO_3^{2-} , сложные ионы кремниевой кислоты типа $(x\text{SiO}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O})^{2-}$, гидраты оксидов кремния $n\text{SiO}_2 \cdot k\text{H}_2\text{O}$, гидраты молекул $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot k\text{H}_2\text{O}$. Эти данные свидетельствуют о том, что жидкое стекло имеет сложный химический состав, молекулы которого нельзя описывать одной химической формулой. Кроме натриевого существует еще и калиевое жидкое стекло, однако последнее в литейном производстве не применяется.

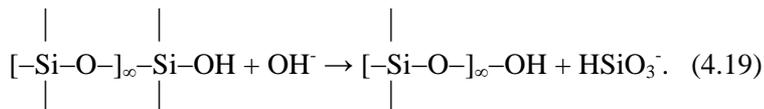
Растворение силикат-глыбы в воде является сложным физико-химическим процессом, протекающим в несколько стадий, первой из которых является гидролиз щелочного силиката. На этой стадии происходит гидратация поверхности силиката, что приводит к удалению из поверхностного слоя ионов щелочных металлов, переходящих в раствор:



На поверхности силиката остается кремнеземистый остов, состав которого соответствует составу конденсированных кремневых кислот. За счет этого создается защитная пленка из полимеризационного гидратированного кремнезема, толщина и прочность которой влияют на скорость диффузии молекул воды к неразрушенному слою силиката. Образование поверхностного слоя толщиной более 50 нм резко замедляет процесс дальнейшего растворения.

Вторая стадия – деполимеризация гидратированного кремнезема поверхностного слоя. На этой стадии за счет образующегося при гидролизе щелочного силиката гидроксил-иона происходит разрушение кремнекислородного каркаса стекла. Гидроксил-ион является катализатором растворения аморфного кремнезема в щелочной среде. Каталитическое действие гидроксил-иона заключается в том, что при его хемосорбции на поверхности кремнезема повышается координационное число поверхностных атомов кремния с четырех до пяти-шести. За счет этого ослабляются, а затем и разрушаются связи поверхностных атомов кремния с атомами кислорода внутренних

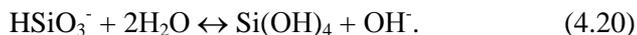
слоев, а атомы кремния переходят в раствор в виде гидросиликат-ионов HSiO_3^- . Дедолимеризация протекает по следующей схеме:



Чем выше концентрация ионов OH^- , тем больше скорость дедолимеризации.

Если растворению подвергаются щелочные силикаты с кремнеземным модулем ниже 2, то основная масса кремнезема находится в растворе в виде гидросиликат-ионов HSiO_3^- и в меньшем количестве – в виде силикат-ионов SiO_3^{2-} .

При растворении щелочных силикатов с кремнеземным модулем выше 2 гидросиликат-ионы HSiO_3^- подвергаются гидролизу с образованием мономерных молекул растворимого кремнезема $\text{Si}(\text{OH})_4$:



В растворах с модулем выше 2,67 концентрация мономера $\text{Si}(\text{OH})_4$ достигает значения, близкого к значению растворимости аморфного кремнезема. Это приводит к образованию трехмерных, сконденсированных в объеме полимерных силикатных ионов или небольших заряженных коллоидных частиц:



Атомы кремния внутри частицы связаны между собой через атомы кислорода, но на поверхности частицы каждый атом кремния несет некоторое количество гидроксильных групп. Такие частицы находятся в состоянии равновесной растворимости с мономерным кремнеземом $\text{Si}(\text{OH})_4$, который в свою очередь находится в равновесии с мономерными силикатными ионами. Подобные частицы заряжены отрицательно за счет частичной ионизации поверхностных групп SiOH до анионного состояния и образования групп SiO^- . Размер таких частиц не превышает 30 нм. В растворах силикатов с модулем выше 2 основная масса кремнезема в растворе находится именно в виде полисиликат-ионов.

Таким образом, в процессе растворения силиката натрия наличие переходящих в раствор активных кремнеземных ионов создает благоприятные условия для структурирования связующего вещества с помощью различных модификаторов и изменения его свойств.

Известно, что с повышением температуры растворимость силиката натрия улучшается. Так, при низких температурах (20-30 °С) в раствор переходит главным образом оксид натрия и незначительное количество кремнезема. С повышением температуры увеличивается степень гидролиза щелочных силикатов и скорость перехода кремнезема в раствор. При температуре около 100 °С содержание кремнезема в растворе может достигать значения, близкого к содержанию кремнезема в стекловидном силикате. Перемешивание реагентов, повышенное давление, уменьшение размеров частиц силикат-глыбы также способствуют усилению растворимости силиката натрия.

Однако скорость растворения стекловидных силикатов, особенно высокомолекулярных, относительно невелика, и время автоклавного растворения, в зависимости от химического состава силикат-глыбы и условий растворения, составляет 4-6 ч. Это, несомненно, существенно снижает эффективность работы автоклавных участков приготовления жидкого стекла. В связи с этим в последние годы появились публикации, свидетельствующие о том, что многие исследователи работают над проблемой ускорения автоклавного процесса получения жидкого стекла, решение которой может быть осуществлено за счет:

- увеличения удельной поверхности силикат-глыбы путем ее измельчения перед растворением. Это позволяет повысить производительность процесса растворения на 10-15%, но вместе с тем увеличивает трудоемкость, так как требуется введение дополнительной операции, связанной с размолотом силикат-глыбы;

- использования в процессе автоклавного растворения силикат-глыбы гидроксида натрия NaOH. При этом процесс ускоряется на 30-35%, но вместе с тем приводит зачастую к необоснованному снижению модуля жидкого стекла, а также к коррозии оборудования;

- использования специальных добавок-модификаторов, которые вводятся непосредственно в автоклав, где осуществляется растворение силикат-глыбы.

Предлагается вводить в процесс растворения силикат-глыбы модификаторы, содержащие амидную группу, в частности карбамид и

полиакриламид (ПАА), полифосфат натрия и др. В результате длительность процесса растворения сокращается на 30-40%, что объясняется диспергирующим действием (в соответствии с эффектом Ребиндера) данных модификаторов на силикат-глыбу. Известно влияние на процесс растворения некоторых поверхностно-активных веществ (ПАВ – сульфатное мыло, цетилпиридинийхлорид (ЦПХ) и др.), относящихся к анионо- и катионоактивным классам.

Получаемый в результате растворения силикат-глыбы раствор натриевого силиката представляет собой, как уже отмечалось, исключительно сложную для исследования, поэтому еще не достаточно изученную систему. Существуют различные теории строения и состава растворов силикатов натрия. Чаще всего жидкие стекла рассматривают как лиофильные коллоидные системы. В последнее время лиофильные коллоиды считаются истинными равновесными растворами полимеров. Это дает основание рассматривать жидкое стекло как истинный равновесный раствор неорганического полимера. От полимеров органического происхождения стекла отличаются тем, что содержат мономеры-катионы щелочного металла и полимерные кремнекислородные анионы. Для изменения свойств жидкого стекла в его состав вводят добавки-модификаторы. Однако в связи с большой ионной силой кремнекислородного аниона жидкого стекла, щелочные катионы электростатически притягиваются к нему, что приводит к практически полному отсутствию диссоциации и свободных ионов в растворе. Это затрудняет процесс модифицирования готового раствора жидкого стекла. В связи с этим перспективным является процесс модифицирования в период автоклавного растворения силикат-глыбы, когда осуществляется постоянный перенос в раствор силикатных ионов, способных вступать в реакции взаимодействия с модификаторами, образуя при этом структурированный связующий материал, отличающийся от жидкого стекла своими свойствами и в первую очередь повышенной прочностью.

Значительное влияние на свойства жидкого стекла оказывает соотношение его основных компонентов SiO_2 и Na_2O , выражаемое модулем (M):

$$M = \frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{Na}_2\text{O}} \cdot 1,0323, \quad (4.22)$$

где 1,0323 – отношение молекулярной массы оксида натрия к молекулярной массе диоксида кремния.

Известно, что по мере повышения силикатного модуля растет степень полимеризации кремнекислородных анионов, приводящая при равной плотности к повышению вязкости раствора и к увеличению его реакционной способности.

Вязкость жидкого стекла не должна превышать 1000 Па·с, так как в противном случае резко затрудняются условия нанесения на поверхность наполнителя равномерной пленки связующего материала.

Плотность жидкого стекла зависит от химического состава и общего количества растворенных в нем силикатных образований и должна находиться в пределах 1470-1520 кг/м³. При ее снижении возрастает опасность образования газовых раковин в отливках в результате повышения общей влажности смеси. При повышении плотности жидкого стекла затрудняется обволакивание связующих зерен наполнителя.

Известно, что смачивание – важнейший фактор, определяющий совершенство адгезионного соединения связующего с наполнителем. Способность к смачиванию определяется поверхностным натяжением и краевым углом смачивания жидким стеклом зерен кварцевого песка. Для жидкого стекла эти показатели составляют: краевой угол смачивания 44-50° и поверхностное натяжение 75-80 МДж/м². Хотя эти показатели обуславливают хорошие адгезионные свойства жидкого стекла к кварцевому песку, они все же в 1,5-2,0 раза ниже, чем у органических связующих материалов. Очевидно, что достигнув снижения поверхностного натяжения и уменьшения краевого угла смачивания, например, за счет поверхностно-активного модификатора, можно повысить его адгезионные характеристики.

В соответствии с ГОСТ 13078-81 различают три марки (А, Б и В с силикатным модулем соответственно 2,31-2,6, 2,61-3 и 3,01-3,5) содового и две марки (А и Б с силикатным модулем соответственно 2,31-2,6 и 2,61-3) содово-сульфатного жидкого стекла. Кроме указанных марок специально для литейного производства выпускают жидкое стекло с модулем, равным 2-2,3.

Уровень силикатного модуля связующего вещества целесообразно устанавливать в зависимости от назначения смеси: $M = 2 \dots 2,3$ – для крупных форм и стержней с многосуточным циклом производства;

$M = 2,31 \dots 2,6$ – для отливок с циклом производства, равным 1-2 сут;
 $M = 2,61 \dots 3$ – для небольших форм и стержней. Такие области применения жидкого стекла связаны с тем, что силикатный модуль предопределяет прочность смеси в сыром и особенно в отвержденном состоянии, ее пластичность и, самое главное, живучесть.

В литейных цехах практически используется жидкое стекло с силикатным модулем, равным 2,4-2,8. В летний период при повышении температуры исходных материалов до 30-32 °С живучесть смесей резко падает. В таких случаях рекомендуется работать с жидким стеклом, имеющим пониженный модуль, достигая который можно добавлением в жидкое стекло 42-48-процентного водного раствора NaOH. Одним из показателей, характеризующих качество жидкого стекла, является порог коагуляции (ПК).

Под порогом коагуляции в коллоидной химии понимают наименьшую концентрацию введенного в коллоидно-дисперсную систему вещества (электролита или неэлектролита), вызывающую быструю коагуляцию системы. Порогом коагуляции жидкого стекла предложено называть минимальное количество соляной кислоты, приводящее к мгновенной его коагуляции (или эквивалентное соляной кислоте количество Na_2O).

Жидкое стекло представляет собой сложную коллоидную систему, состоящую из кислотной SiO_2 и щелочной Na_2O составляющих. Щелочную составляющую можно разделить на две части: одна часть эквивалентно связана с SiO_2 , другая является условно свободной. Последняя стабилизирует систему, что препятствует переходу ее в гель. Именно эта часть Na_2O и характеризует порог коагуляции P_k . Порог коагуляции как процентное отношение свободной массы Na_2O к общей массе жидкого стекла можно рассчитывать по формуле

$$\text{ПК} = 3,1 \frac{abm}{n}, \quad (4.23)$$

где a – объем водного раствора кислоты, израсходованной на титрование жидкого стекла, мл;

b – основность кислоты;

m – молярность кислоты;

n – масса жидкого стекла, г.

Применительно к одномолярному (1н) водному раствору формула имеет вид

$$ПК = 3,1a / n. \quad (4.24)$$

Таким образом, порог коагуляции, являясь характеристикой агрегатной устойчивости жидкого стекла, свидетельствует о количестве свободного оксида Na_2O , не участвующего в реакциях взаимодействия с отвердителями связующего. В связи с этим для повышения качества жидкого стекла необходимо стремиться к снижению его ПК.

Известно, что прочность смесей, как правило, лимитируется когезионной прочностью продуктов отверждения жидкого стекла. При этом прочность образующихся при отверждении силикагеля глобул зависит от их размера и упаковки и в первом приближении пропорциональна их удельной поверхности. Исходя из этого, для повышения когезионной прочности пленки связующего вещества следует стремиться к измельчению ее составляющих, т.е. к увеличению их удельной поверхности. Учитывая химические процессы, протекающие при растворении силикат-глыбы, такая возможность имеется при введении специальных модификаторов в процессе растворения силикат-глыбы, когда в раствор выделяются активные кремнеземные ионы и происходит формирование структуры жидкого стекла.

Под модифицированием жидкого стекла понимается воздействие на его структуру и свойства путем введения в щелочные силикатные растворы добавок-модификаторов. При этом процесс модифицирования должен обеспечить улучшение поверхностных свойств связующего, повышение когезии и снижение величины внутренних напряжений после отверждения, а также уменьшение остаточной прочности после термообработки. Наличие требуемого комплекса свойств связующего материала создает возможность получать высокопрочные легковыбываемые формовочные и стержневые смеси.

Известные методы модифицирования основаны, как правило, на введении модификаторов непосредственно в жидкое стекло. Однако для этого связующего материала, представляющего собой концентрированный водный раствор щелочи и частично гидролизованного силиката натрия различной степени конденсации, характерна высокая ионная сила раствора и, как следствие этого, высаливающий эффект. В связи с этим известные полимерные добавки-модификаторы, обладающие, как правило, существенно более низкой степенью гидратации по сравнению со структурными составляющими жидкого стекла, вследствие высаливания не способны образовывать

устойчивый стабильный раствор связующего материала. Если же добавка-модификатор обладает более высокой по сравнению со структурными элементами жидкого стекла степенью гидратации, то ее введение в жидкое стекло вызывает перераспределение сольватной воды, что способствует полимеризации силикат-ионов, коагуляции и резкому снижению живучести связующего материала. Подобные модификаторы относятся к группе высаливающих и не могут быть отнесены к числу перспективных для литейного производства. Вместе с тем следует иметь в виду, что жидкое стекло не является равновесной системой, а представляет собой, в силу наличия полимеризационного равновесия между гидратированными полимерсиликатными ионами и гидратированными ионами натрия, подвижную систему, подверженную существенным изменениям, часто обусловленным второстепенными причинами (температура, плотность, концентрация CO_2 и т.д.). Кроме того, несмотря на то что в растворе жидкого стекла установлено наличие силикатных ионов различного состава, степень диссоциации структурных составляющих силикатов низка. Это связано с тем, что полимерный анион обладает настолько высоким свободным зарядом, что катион чисто электростатически препятствуют диссоциации.

В связи с этим, несмотря на высокую реакционную способность жидкого стекла, возможность его химического модифицирования затруднена, так как практически отсутствуют «свободные» химические вакансии, с помощью которых модификатор мог бы органически «встраиваться» в структуру связующего материала. Учитывая этот факт, становится очевидным, что наиболее благоприятные условия для осуществления химического модифицирования жидкого стекла возникают в процессе автоклавного (гидротермального) растворения в воде силикат-глыбы, когда происходит непрерывный переход в раствор гидратированных щелочных силикатов и их гидролиз, а также образование полисиликатных анионов и катионов щелочного металла. Именно в этот период существуют наиболее благоприятные термодинамические условия для «внедрения» модификатора и целенаправленного формирования структуры и свойств силикатного связующего материала.

Технологические условия получения связующего материала (повышенные температура и давление), а также требуемые его струк-

тура и свойства обуславливают следующие основные требования к модификаторам:

- термостойкость;
- хорошая растворимость в воде и щелочах;
- щелочной характер реакции, обуславливающий совместимость реагента со средой;
- функциональное назначение.

По своему функциональному назначению все модификаторы, используемые в процессе гидротермального растворения силикат-глыбы в воде, можно разделить на следующие основные группы:

1) материалы, способствующие ускорению процесса автоклавного получения связующего вещества.

2) материалы, способствующие повышению пластичности, адгезионной и когезионной прочности отвержденной пленки связующего вещества.

3) материалы, обеспечивающие снижение остаточной прочности, улучшение выбиваемости и регенерируемости жидкостекельных смесей из отливок.

С учетом указанных требований, предъявляемых к модификаторам жидкого стекла, в качестве ускорителей процесса автоклавного растворения силикат-глыбы могут рассматриваться соединения, являющиеся поверхностно-активными по отношению к силикатам натрия. Это утверждение основано на том, что в соответствии с теорией академика П.А. Ребиндера в присутствии ПАВ существенно интенсифицируются процессы диспергирования хрупких материалов, к которым относится и силикат-глыба. А диспергирование в свою очередь обеспечивает интенсификацию массопереноса ионов силикатов натрия в раствор, что в конечном итоге приводит к ускорению процесса растворения силикат-глыбы.

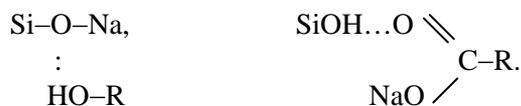
Вторым функциональным назначением модификаторов является повышение пластичности, адгезионной и когезионной прочности отвержденной пленки силикатного связующего материала. Этого можно достичь в том случае, если модификаторы будут обеспечивать:

- пластифицирование и структурирование связующего материала;
- выполнение роли защитного коллоида, препятствующего росту глобул силикагеля или размеров новообразований при отверждении связующего материала;

- сшивающее действие, выполняя роль мостиков, объединяющих структурные составляющие продуктов отверждения связующего;
- пленкообразование, регулирующее процесс формирования когезионной и адгезионной прочности жидкостекольной пленки.

Таким требованиям удовлетворяют водорастворимые высокомолекулярные соединения (ВМС), выбранные из групп: сополимеров акриловых производных; поливинилового спирта и его эфиров; некоторых производных целлюлозы; полиэтиленаминов; полифосфатов, отличительной особенностью которых является линейная или разветвленная структура макромолекул, содержащих различное количество функциональных групп $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOMe}$, $-\text{CONH}_2$ и др.

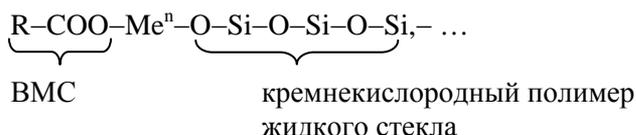
Совместить такие высоко- и низкомолекулярные соединения, какими являются полимерные модификаторы и жидкое стекло, можно только, если в стабилизированную структуру водного раствора ВМС (модификатор) вводить неорганический полимер (жидкое стекло). Такая модель наилучшим образом может быть реализована в процессе автоклавного модифицирования жидкого стекла, когда структура органического ВМС насыщена неорганическим полимером (кремнекислородными анионами жидкого стекла) и образуется структура с взаимопроникающими полимерными сетками. Наличие в ВМС амидных, карбоксильных, гидроксильных и других активных функциональных групп приводит в растворе к межмолекулярному взаимодействию за счет образования водородных связей типа



Возникновение таких связей наиболее эффективно протекает не в готовом растворе жидкого стекла, а в момент перехода в раствор силикатных ионов, когда создаются оптимальные условия их взаимодействия с функциональными группами макромолекул ВМС.

Чем прочнее связь между активными группами составляющих полимеров системы, тем она более однородна, пластична и тем выше эффект модифицирования. Регулирующими факторами при формировании структур со взаимопроникающими сетками являются концентрация и степень полимеризации ВМС в растворе, природа и количество активных функциональных групп.

Практически полностью устранить фазовое расслоение и усилить взаимодействие модификатора и матрицы модифицированного силикатного связующего (МСС) позволяет введение в автоклавный процесс модифицирования сшивающего агента водорастворимых солей двух-, трехвалентных металлов основного характера, образующих в растворе силиката натрия водорастворимые гидросиликаты. В результате такого дополнительного модифицирования между активными функциональными группами взаимопроникающих полимерных сеток образуются поверхностные химические связи (энергия связи до 100 ккал/моль) типа:



Образование структурированной системы подобного типа увеличивает модифицирующий эффект жидкого стекла, в первую очередь по степени устойчивости получаемого МСС. Структурирующая способность ионов двух-, трехвалентных металлов связана с их способностью осуществлять сшивку активных функциональных групп (карбокисльных, гидроксильных, аминных) смежных макромолекул.

Высокомолекулярные модификаторы могут активно использоваться в качестве защитных коллоидов при отверждении жидкостеклянного связующего материала. При отверждении МСС на поверхности образующихся глобул силикагеля или новообразований создается плотный адсорбционный слой ВМС, надежно защищающий их от взаимодействия между собой. В результате создаются все условия для формирования мелкопористой структуры отвержденной пленки связующего материала, обладающей повышенной когезионной прочностью. Адсорбционный слой ВМС в данном случае выполняет еще и функции мостиковых связей между отдельными структурными составляющими отвержденной системы, что обеспечивает возможность осуществления значительно большего количества контактов и, как следствие, повышения когезионной прочности.

Создание структуры МСС с взаимопроникающими полимерными сетками позволяет существенно повысить пластичность и снизить величину внутренних напряжений, возникающих в процессе

отверждения такого связующего. Это обусловлено тем, что в процессе отверждения МСС в пленке осуществляется полимеризация силиката натрия и сшивание структур ВМС с образованием единой наполненной полимерной системы, в которой полимерная матрица силиката адмирована сшитым водорастворимым органическим полимером. При этом одна из двух составляющих (силикат натрия) взаимопроникающих полимерных систем отверждается быстрее и обеспечивает необходимую адгезионную связь с подложкой. Второй же компонент (ВМС), находящийся в момент отверждения первого еще в пластичном состоянии, обеспечивает релаксацию возникающих в системе напряжений, что повышает когезионную прочность МСС. Полное обезвоживание ВМС, происходящее в процессе отверждения силикатной основы МСС, приводит к его упрочнению, что также обеспечивает прирост конечной прочности модифицированного силикатного связующего.

При высокотемпературной обработке МСС происходит разложение прежде всего органической составляющей, которое осуществляется в две стадии: термодеструкция (при температурах 200-450 °С) с выделением значительного количества газов и выгорание (при температурах 700-1000 °С) карбонизированного остатка. Оба этих процесса приводят к разрушению когезионных связей в пленке МСС, снижению остаточной прочности смесей, улучшению их выбиваемости из отливок и регенерируемости песка.

Основные группы модификаторов жидкого стекла представлены в табл. 4.12.

Таблица 4.12

Основные группы модификаторов жидкого стекла

Модификаторы жидкого стекла	Содержание модификатора (масс. %) от массы силикат-глыбы	Функциональное назначение
1	2	3
Моно- и полисахариды, высокомолекулярные соединения акриловых производных	0,1-0,3	Увеличение скорости растворения силикат-глыбы, повышение прочности смесей после отверждения, улучшение выбиваемости при прогреве до 600-700 °С

1	2	3
Высокомолекулярные соединения, образующиеся при производстве целлюлозы	0,2-0,5	-"
Полифосфаты натрия $\text{Na}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, где $n = 10 \dots 27$	0,7-2,5	Увеличение скорости растворения силикат-глыбы, повышение прочности смеси, улучшение выбиваемости после высокотемпературного прогрева ($> 600^\circ\text{C}$)
Технический карбамид и его производные	0,6-1,0	Повышение адгезионной и когезионной прочности смесей

Модифицированные силикатные связующие, полученные в процессе автоклавного растворения силикат-глыбы в водных растворах модификаторов, отличаются от исходного жидкого стекла большинством физико-химических свойств (табл. 4.13), оказывающих влияние, как на процессы смесеприготовления, так и на свойства смесей. Следует отметить, что сополимеры акриловых соединений (ПАА) и целлюлозы (НА-КМЦ) приводят к некоторому улучшению смачиваемости, т.е. к уменьшению краевого угла смачивания связующим кварцевой подложки, что должно приводить к облегчению процесса смесеприготовления.

В связи со структурообразованием модифицированных силикатных связующих происходит достаточно большое увеличение удельной прочности пленки связующего на разрыв, характеризующей ее когезионную прочность в неотвержденном состоянии. Полученные результаты подтверждают тот факт, что введение в связующий материал таких активных функциональных групп, как $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONH}$, $-\text{COOH}$, $\equiv\text{N}$, $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ и другие, приводит к увеличению его молекулярной когезии и удельной прочности пленки МСС на разрыв.

Особое внимание следует обратить на то, что некоторые модификаторы, особенно сополимеры акриловых соединений (ПАА), наряду с повышением силикатного модуля оказывают существенное влияние на уменьшение порога коагуляции, что повышает реакционную способность МСС.

Влияние модификаторов на физико-химические свойства МСС

Модификатор	Молекулярная масса, $M \cdot 10^{-3}$	Концентрация модификатора в связующем, масс. %	Физико-химические свойства МСС				
			Силикатный модуль	Порог коагуляции, %	Поверхностное натяжение, МДж/м ²	Краевой угол смачивания, град	Уд. прочность пленки на разрыв, $\times 10^2$, МПа
Жидкое стекло без модификатора	-	-	2,60	3,41	75,5	44,6	14,3
Полиакриламид (ПАА)	500,0	0,2	2,82	2,09	75,1	39,7	20,4
Na-КМЦ	130,0	0,3	2,56	3,31	75,2	41,3	16,6
Полифосфат натрия (ПФН)	1,0	2,0	2,56	3,21	68,3	40,6	15,6
	2,8	2,0	2,53	3,13	65,2	38,9	16,6
Карбамид	-	1,0	2,73	3,33	76,3	47,9	15,6

Использование модификаторов приводит к существенному уменьшению напряженного состояния отвержденных пленок МСС. При этом если наиболее активные в отношении адсорбции на поверхности силикагеля полимеры акрилового ряда приводят к снижению величины напряжений как у образцов, отверждаемых углекислым газом, так и пропиленкарбонатом, то менее активные (Na-КМЦ и ее производные, ПВС, ПФН) эффективно снижают напряжение только у образцов, отверждаемых пропиленкарбонатом.

Известно, что когезионная прочность такой системы, как образующийся в результате твердения под действием CO₂ или пропиленкарбоната гель кремниевой кислоты, зависит от радиуса взаимодействующих между собой глобул, уменьшение которого приводит к росту когезионной прочности. Таким образом, автоклавное модифицирование жидкого стекла приводит к получению связующих со значительно более высокой удельной поверхностью продуктов твердения по сравнению с исходным жидким стеклом, что обуславливает к повышению когезионной прочности пленок отвержденных МСС.

Кроме уменьшения размеров глобул силикагеля адсорбированные на их поверхностях макромолекулы модификатора выполняют еще и функцию мостиковых связей между отдельными глобулами, что также положительно сказывается на увеличении когезионной прочности отвержденной системы.

Следует отметить, что МСС обладают несколько большей адгезионной прочностью по сравнению с исходным жидким стеклом. В табл. 4.14 представлены некоторые сравнительные примеры этого параметра для связующих, отвержденных углекислым газом, пропиленкарбонатом.

Таблица 4.14

Адгезионная прочность отвержденных МСС
(модуль исходной силикат-глыбы 2,6)

Модификатор	Величина адгезии (МПа) пленки МСС, отвержденных		
	углекислым газом	пропиленкарбонатом	феррохромовым шлаком
-	10,8	11,3	6,9
ПАА (0,2 масс.%)	14,1	15,8	9,8
Na-КМЦ (0,3 масс.%)	11,6	13,3	7,9
Карбамид (1,0 масс.%)	11,3	13,2	7,7
ПФН (2,0 масс.% + карбамид 0,3 масс.%)	12,3	14,7	8,5

Подобное повышение адгезионной прочности МСС объясняется участием в формировании адгезионных связей с силоксановыми и силанольными группами кварцевой подложки функциональных групп, внесенных в структуру связующего материала модифицирующими добавками.

Отвердители жидкостекольных связующих по своему агрегатному состоянию можно разделить на три основные группы (табл. 4.15):

- 1) газообразные;
- 2) порошкообразные;
- 3) жидкие.

Таблица 4.15

Основные виды отвердителей
жидкостекольных связующих материалов

Группа	Отвердитель	Химическая формула	Агрегатное состояние отвердителя	Рекомендуемый модуль жидкого стекла
1	2	3	4	5
1	Диоксид углерода (углекислый газ)	CO_2	Газ	2,0-2,5
2	Материалы на основе двухкальциевых силикатов:	Основа – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S)	Порошки	2,0-3,0
	феррохромовый шлак	65% $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, 5% $\beta\text{-C}_2\text{S}$,	"	2,6-3,0
	нефелиновый шлак	остальное – шпинели	"	2,6-3,0
	доменные, мартеновские и электропечные шлаки	80-85% $\beta\text{-C}_2\text{S}$ Содержание C_2S – переменное	"	2,0-3,0
портландцементы	Основа – алит $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$		"	2,0-2,2

где K – коэффициент, зависящий от содержания ЖС (A) и размера зерен наполнителя для песка. Например, при $A = 5 \dots 7$ масс. % и размерах зерен песка 0,2 мм $K \approx 1$.

Следует отметить, что диоксид углерода является одинаково эффективным отвердителем как жидкого стекла, так и модифицированных силикатных связующих материалов.

Отвердителями на основе двухкальциевых силикатов являются побочные продукты производства: феррохромовый шлак (ФХШ), нефелиновый шлак, электропечные, доменные, мартеновские шлаки и др.

Продукт реакции гидратации C_2S и взаимодействия продуктов гидратации с ЖС – гидросиликат $(Na_2O)_m(CaO)_n(SiO_2)_p(H_2O)_q$ – является основной структурообразующей фазой.

В литейном производстве наибольшее распространение получил ФХШ (поставщики – Челябинский электрометаллургический комбинат, Серовский ферросплавный завод). Минералогический состав ФХШ, масс. %: $\gamma-C_2S$ – 65, $\beta-C_2S$ – 5, шпинели типа $MgO \cdot Al_2O_3$, $FeO(Al, Cr)_2O_3$ – 20-25.

Поставляемый ФХШ (ТУ 14-11-95-74) должен удовлетворять следующим требованиям: массовая доля $CaO \geq 48\%$; влажность $\leq 1,5\%$; удельная поверхность $\geq 1800-2000$ см²/г. Для освобождения от посторонних примесей (корольков металла, шлаковых кусков) ФХШ должен быть просеян на заводе-потребителе через сито с размером ячейки $\leq 0,5$ мм. Транспортирование и хранение ФХШ должно исключать возможность его увлажнения.

Активность ФХШ возрастает с увеличением его удельной поверхности и снижается с повышением влажности.

В качестве отвердителя может использоваться нефелиновый шлак – побочный продукт производства глинозема из нефелиновых руд. Основной поставщик – Пикалевский глиноземный комбинат (РФ). Минералогический состав – 80-85 масс. % $\beta-C_2S$.

Нефелиновый шлак (ТУ 48-0113-11-0-78) характеризуется следующими показателями: массовая доля $CaO \geq 50\%$; влажность $\leq 2,5\%$; удельная поверхность $\geq 7000-9000$ см²/г. Требования к транспортированию и хранению шлама такие же, как и для ФХШ.

Антипирен из нефелина по химической природе – комплексный аммонизированный феррифосфат. Нетоксичный порошок марки В согласно ТУ 6-0,8-34-76 характеризуется следующими показателя-

ми: массовая доля общего $P_2O_5 \geq 48\%$; водорастворимого $P_2O_5 \leq 4\%$; рН водной вытяжки 4-5, содержание аммиака $\leq 4\%$, содержание влаги $\leq 1\%$, остаток на сите с диаметром отверстий $0,056 \text{ мм} \leq 3\%$. Изготовитель – Гомельский химзавод.

Жидкие отвердители сложноэфирного типа – прозрачные мало-вязкие жидкости от бесцветного до желтого цвета, иногда интенсивно окрашенные специальными красителями, плотностью 1080-1150 кг/м^3 , с характерным эфирным запахом. Реакция отверждения ЖС включает стадии:

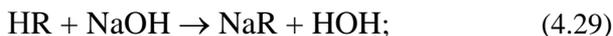
- диффузии сложноэфирного отвердителя (СЭО), ограниченно растворимого в ЖС, в микрообъемы ЖС;
- гидролиза СЭО в щелочной среде:



где R – кислотный остаток (ацетат-ион или карбонат-ион);

R' – спиртовой радикал (этилен- или пропиленгликоля или глицерина);

– нейтрализации образовавшейся кислоты HR (уксусной или угольной):



– повышения модуля жидкого стекла в результате связывания Na_2O (NaOH), следствием чего является образование твердого силикагеля, формирующего прочность смеси.

Промышленно пропиленкарбонат и его кубовые остатки производятся с содержанием основного продукта (пропиленкарбоната) до 96 масс. %. Пропиленкарбонат – санитарно-гигиенически и экологически безопасный материал. Жидкие отвердители силикатных связующих материалов весьма перспективны, так как обеспечивают существенные технологические преимущества по сравнению с порошковыми отвердителями (удобство хранения, транспортировки, дозирования, уменьшения расхода жидкого стекла, улучшения свойств смесей).

4.3. Органические неводные связующие материалы

Неводные (гидрофобные) органические связующие материалы в настоящее время используются в основном в технологиях изготовления стержней, отверждаемых тепловой сушкой в единичном и мелкосерийном производстве отливок.

Стержневые смеси и стержни, изготовленные с применением этих материалов, отличаются следующими свойствами:

1. Прочность стержней после высушивания достаточно высокая. При правильном изготовлении стержней каждый процент связующего материала в смеси (за вычетом растворителя) сообщает высушенному стержню прочность на разрыв не менее 0,5 МПа (удельная прочность $\geq 0,5$ МПа/%).

2. Прочность смесей в сыром состоянии низкая и составляет 0,0025-0,0035 МПа.

3. Стержневые смеси при отсутствии глины обладают высокой текучестью, что позволяет изготавливать из них тонкие стержни достаточно сложной конфигурации.

4. Высушенные стержни практически негигроскопичны и обладают большой поверхностной прочностью.

5. Связующие материалы отличаются небольшой газотворностью, что, во-первых, позволяет до минимума свести риск образования газовых дефектов в отливках, а, во-вторых, их использование не ухудшает экологическую ситуацию в литейном цехе и за его пределами.

6. Связующие обеспечивают возможность применения стержней без окраски противопожарными покрытиями.

Учитывая вышеперечисленные преимущества, органические неводные связующие рекомендуется применять в составах смесей при индивидуальном и мелкосерийном производстве стержней I и II классов – наиболее ажурных, с тонкими сечениями, имеющих малочисленные тонкие стержневые знаки.

Основным недостатком этого класса связующих является невозможность их применения в современных технологических процессах изготовления стержней (Cold-box, Hot-box и др.), используемых в массовом производстве отливок и являющихся наиболее эффективными.

В табл. 4.16 указаны основные органические неводные связующие материалы и области их применения.

Таблица 4.16

Органические неводные связующие материалы теплового отверждения

Связующие материалы	Характеристика	Состав технологической пробы, масс.ч.	Температура сушки, °С	Продолжительность сушки, ч	Удельная прочность при растяжении по технологической пробе, МПа, не менее	Назначение	Производительность
1	2	3	4	5	6	7	8
Льняное масло	Неводорастворимо; $\rho_{20^{\circ}\text{C}} = 928 \dots 936 \text{ кг/м}^3$; иодное число не менее 170; содержание неомыляемых веществ не более 1%	Песок 1К ₁ О ₂ О ₂ – 98,5; льняное масло – 1,5; вода – 3,0	200-220	1	0,9	В качестве эталона при сравнительных лабораторных испытаниях связующих материалов	-
Олифа натуральная (продукт переработки льняного масла при 250 °С без доступа воздуха в присутствии сиккативов)	Неводорастворима; $\rho \geq 930 \dots 938 \text{ кг/м}^3$; иодное число не более 6-7, продолжительность полного высыхания при 18-22 °С и относительной влажности воздуха 60-70% – не более 24 ч	Песок 1К ₁ О ₂ О ₂ – 98,5; олифа натуральная – 1,5; вода – 3,0	200-220	1	0,8	Изготовление стержней I и II классов сложности, приготовление противопригарных красок	Применение ограничено, так как сырьем для получения связующего служат пищевые продукты

1	2	3	4	5	6	7	8
Олифа оксоль (продукт окисления растительных масел с добавлением сиккатива и бензина; В – из льняного масла, СМ – из смеси льняного и конопляного масел, ПВ – из подсолнечного или соевого масел)	Неводорастворима; кислотное число ≤ 6 ; температура вспышки в закрытом тигле ≥ 32 °С; продолжительность высыхания при 18-22 °С и относительной влажности воздуха 60-70% – не более 24 ч (для марки В – не более 20 ч); гарантийный срок хранения 12 мес.	Песок $1K_1O_2O_2$ – 98; олифа оксоль – 2; вода – 2	200-220	1	0,5	Изготовление стержней I и II классов сложности, приготовление противопригарных красок	Применение ограничено, так как сырьем для получения связующего служат пищевые продукты
Связующее 4ГУ (в) (раствор в бензине сплава высыхающего растительного масла с канифолью или нефтестеплимерной смолы в бензине)	Неводорастворимо; содержание растворителя (бензина) не более 47 масс. %, при изготовлении связующего на нефтестеплимерной смоле, содержание ароматических соединений в растворителе не более 17,5 масс. %. Горючее вещество	Песок $1K_1O_2O_2$ – 100; 4ГУ (в) – 2; вода – 2	200-220	1	0,65	Изготовление стержней I и II классов сложности для всех типов литья	Производство связующего вещества ограничено

Продолжение табл. 4.16

1	2	3	4	5	6	7	8
Связующее 4ГУ (п) (раствор в бензине сплава полувывсыхающего растительного масла с канифолью или нефтеполимерной смолой)	Неводорастворимо; содержание растворителя (бензина) не более 47 масс. %, при изготовлении связующего на нефтеполимерной смоле, содержание ароматических соединений в растворителе не более 17,5 масс. %. Горючее вещество	Песок $1K_1O_2O_2 - 100$; 4ГУ (п) – 2; вода – 2	200-220	1	0,45	Изготовление стержней I и II классов сложности для всех типов литья	Производство связующего вещества ограничено
Связующее П (раствор окисленного петролятума в бензине)	Неводорастворимо; однородная маслянистая жидкость от светло-коричневого цвета; $\rho_{20^{\circ}C} = 820...880 \text{ кг/м}^3$; число омыления, мг, $KOH/g \geq 57$, температура, $^{\circ}C$: застывания 12; вспышки 33, воспламенения 45-50. Гарантийный срок хранения 2 года	Песок $1K_1O_2O_2$ или $1K_1O_1O_2 - 100$; связующее П – 2; вода – 2,5-3,0	230-240	1,5	0,40	Изготовление стержней при производстве отливок из чугуна, стали и цветных сплавов	Выпускается Бакинским нефтеперерабатывающим заводом им. А.Г. Караева

1	2	3	4	5	6	7	8
Крепитель ККС-12 (70-процентный раствор госсиполовой смолы в дизельном топливе)	Неводорастворим; однородная маслянистая жидкость от темно-коричневого до черного цвета	Песок 1K ₁ O ₂ 02 – 100; ККС-12 – 2	220±5	1	0,50	Изготовление стержней I и II классов сложности отливок из чугуна, стали и цветных сплавов	Чимкентский масложировой комбинат и др.
Связующее КО (на основе кубового остатка, получаемого при дистилляции синтетических жирных кислот марок А и Б в бензиновых и керосиновых фракциях, характеризующихся показателями: температура вспышки в закрытом тигле ≥28 °С, перегоняется 98% при температуре ≤285 °С)	Неводорастворимо; однородная маслянистая жидкость от коричневого до черного цвета; масс. % воды ≤0,3; ρ _{20°С} = 840 кг/м ³ ; кислотное число, мг, КОН/г ≥ 23; количество растворителя, масс. % ≤ 56; температура застывания, С ≤ 0; температура вспышки в закрытом тигле 37 °С; температура воспламенения 51 °С; пределы взрываемости паров в смеси с воздухом 1,4-6,0 об.доля, %. Горючее вещество	Песок 1K ₁ O ₂ 02 – 100 или 1K ₁ O ₁ 02 – 100; КО – 2 (влажность ≤0,05%)	220-240	45-60 мин	0,40	Изготовление стержней всех классов сложности (преимущественно мелких) и изготовление форм	Изготовитель – Волгодонский химзавод, ПО «Омскнефоргсинтез», Волгоградский НПЗ, ПО «Куйбышевнефтеоргсинтез»

Окончание табл. 4.16

1	2	3	4	5	6	7	8
Связующее УСК-1 (на основе кубового остатка, получаемого при дистилляции жирных кислот марок А, Б и С в бензиновых и керосиновых фракциях с дополнительной активирующей присадкой в виде асфальтосмолистых соединений)	Неводорастворимо; однородная маслянистая жидкость темно-коричневого или черного цвета; масс. % воды $\leq 0,3$; $\rho_{20^{\circ}\text{C}} \leq 900 \text{ кг/м}^3$; кислотное число, мг, КОН/г ≤ 50 ; температура застывания 4°C ; температура вспышки в закрытом тигле 37°C ; температура воспламенения 51°C ; пределы взрываемости паров в смеси с воздухом 1,4-6,0 масс. %. Горючее вещество	Песок 1K ₁ O ₂ 02 – 100 или 1K ₁ O ₁ 02 – 100; УСК-1 – 2 (влажность $\leq 0,05\%$)	220-240	45-60 мин	0,40	Изготовление стержней всех классов сложности (преимущественно мелких) и изготовление форм	Изготовитель – Волгодонский химзавод, ПО «Омскнефросинтез», Волгоградский НПЗ, ПО «Куйбышевнефросинтез»

Органические водорастворимые связующие материалы

Связующие материалы	Характеристика	Состав технологической пробы, масс.ч	Температура сушки, °С	Продолжительность сушки, ч	Удельная прочность при растяжении по технологической пробе, МПа, не менее	Назначение	Производительность
1	2	3	4	5	6	7	8
Лигносульфонаты технические (ТУ 13-0281036-05-89)	Водорастворимы (сухих веществ – 50-70%, рН – 4,4-4,5, плотность – 1170-1200 кг/м ³	Применяются, как правило, в сочетании с другими, в частности, неводорастворимыми органическими связующими, эмульгируя их, а также с растворителями углеводородного ряда (керосин и др.). Состав технологической пробы: песок 1К ₁ О ₂ 02 - 97; глина формовочная – 3, лигно-сульфонат – 5; вода – 1	160-180	1	0,12	Изготовление средних стержней	Целлюлозно-бумажные комбинаты, использующие сульфатный метод переработки древесины на целлюлозу

Продолжение табл. 4.17

1	2	3	4	5	6	7	8
Необессмоленное КВ (упаренная «кислая вода» газогенераторных станций, работающих на древесном топливе) (ТУ 81-05-114-77)	Водорастворимо; однородная темная жидкость $\rho = 1270 \dots 1290 \text{ кг/м}^3$, содержание сухих веществ ≥ 70 мас. %, содержание нерастворимой смолы ≤ 10 мас. %	Песок $1\text{K}_1\text{O}_2\text{O}_2 - 100$: КВ-4	140-160	1	$\geq 0,25$	Изготовление стержней III-IV классов сложности, формовочные краски и смеси для сырой формовки	Ветлужский лесохимический комбинат
Палевый и желтый декстрин (продукт неполного гидролиза крахмала при его нагревании с минеральными кислотами) (ГОСТ 6034-74)	Водорастворим; содержание влаги $\leq 5\%$, золы $\leq 0,4-0,6\%$ (в пересчете на сухое вещество), кислотность 0,1 нормального раствора NaOH или KOH на 100 г абсолютно сухого декстрина $\leq 50\%$, растворимость сухого вещества (20 C) $\geq 93,5-95,0\%$ сухих веществ	Песок $1\text{K}_1\text{O}_2\text{O}_2 - 100$; связующее – 1,25; вода – 2,25	160-180	1	$\geq 0,4$	Изготовление стержней III – IV классов сложности, приготовление клеев и противопожарных покрытий	Муромский декстриновый завод и др.

1	2	3	4	5	6	7	8
Пектиновый клей (отход переработки жома плодов и овощей в присутствии разбавленных кислот с последующими фильтрацией и упариванием) (ОСТ 1862-72)	Водорастворим; темно-коричневая жидкость плотностью 1300 кг/м ³ , содержание сухих веществ ≥85%, золы ≤15%	Песок 1К ₁ О ₂ 02 – 100; связующее – 2,5; вода – 4	160-180	1	≥0,4	Вместо декстрина при изготовлении стержней IY класса сложности, клеев и противопопригарных покрытий	-
Кормовая патока-мелясса (отход свекловичного производства)	Густая липкая желто-коричневая жидкость, ρ = 1300 кг/м ³ , содержание сухого остатка – ≥50%, золы ≤10%	Песок 1К ₁ О ₂ 02 – 100; связующее – 2; вода – 4; глина – 6	160-180	1	0,15	Изготовление стержней IY-Y классов сложности, приготовление противопопригарных покрытий	

4.4. Органические водорастворимые связующие материалы, отверждаемые тепловой сушкой

Водорастворимые (гидрофильные) органические связующие материалы, так же как и неводные, применяются в основном в технологиях изготовления форм и стержней, отверждаемых тепловой сушкой. Основной функцией этих связующих является придание форме и стержню сухой прочности после отверждения, а также обеспечение технологических свойств, отвечающих необходимым требованиям (высокая текучесть, газопроницаемость, низкая осыпаемость, хорошая выбиваемость из отливок, высокие противопожарные свойства). Существенным недостатком смесей, содержащих связующие этого класса, является их повышенная гигроскопичность, вследствие чего стержни теряют прочность и увеличивают осыпаемость при хранении в цехе и при длительном пребывании их в собранной сырой форме. В табл. 4.17 дана краткая характеристика основных органических водных связующих материалов, отверждаемых тепловой сушкой.

4.5. Смоляные связующие материалы

Современные способы изготовления стержней основаны на использовании (в качестве связующих материалов) синтетических поликонденсационных смол и композиций на их основе и в зависимости от типа отверждения подразделяются на следующие виды:

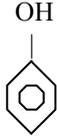
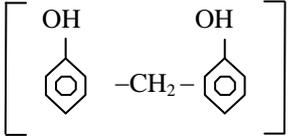
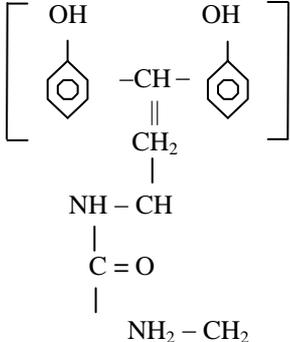
- холодного отверждения в оснастке в присутствии жидких катализаторов или отвердителей;
- холодного отверждения в оснастке под действием газовых реагентов;
- отверждения в нагреваемой (горячей – Hot-box или тепловой – Warm-box) оснастке;
- теплового отверждения вне оснастки (конвективная сушка, ТВЧ- или СВЧ-сушка, ИК-излучение и др.).

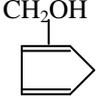
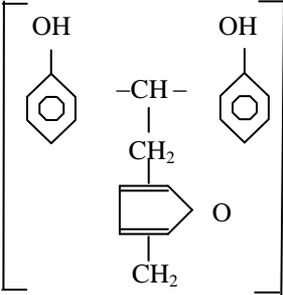
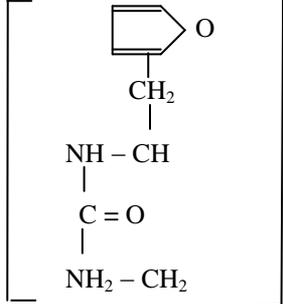
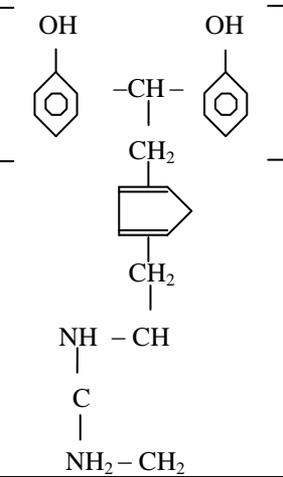
Большинство смоляных связующих получают в результате реакции поликонденсации между исходными мономерами (табл. 4.18). В общем случае синтез литейных связующих проводят между карбамидом, фенолом или фуриловым спиртом и формальдегидом. Образующиеся метиленовые ($-\text{CH}_2-$) или диметиленэфирные ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) связи

являются своеобразными мостиками для формирования структурных звеньев олигомеров (основных продуктов реакции), формирующих адгезионную и когезионную прочность в процессе отверждения стержней, содержащих органические связующие материалы.

Таблица 4.18

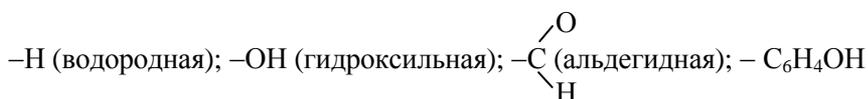
Структурная характеристика смол

Исходные мономеры	Класс смол	Строение структурного звена
1	2	3
Фенол  Формальдегид 	Фенолоформальдегидная (фенольная)	
Карбамид $\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$ Формальдегид	Карбаминоформальдегидная (карбамидная)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{C}-\text{NH} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{H}_2 \quad \text{O} \quad \text{CH} \end{array}$
Фенол Карбамид Формальдегид	Фенолоккарбаминоформальдегидная (фенолоккарбамидная)	

1	2	3
Фенол Формальдегид Фуриловый спирт <div style="text-align: right; margin-right: 50px;"> CH_2OH  </div>	Фенолоформальдегидно-фурановая (фенолофурановая)	
Карбамид Формальдегид Фуриловый спирт	Карбамидо-формальдегидно-фурановая (карбамидофурановая)	
Карбамид Фенол Формальдегид Фуриловый спирт	Карбамидо-фенолоформальдегидно-фурановая (карбамидофенолофурановая)	

В процессе синтеза смол реакции до конца не доводят, получая продукты сравнительно низкомолекулярной массы (не более нескольких тысяч). Смолы в таком состоянии называют олигомерами (или преполимерами). Перевод олигомеров в полимеры (конечные синтетические продукты, макромолекулы которых имеют молекулярную массу, равную десяткам и сотням тысяч) в литейном производстве осуществляется непосредственно в технологических процессах получения литейных форм и стержней.

Основным процессом, протекающим при отверждении смол, является полимеризация или поликонденсация. Необходимым (хотя и не единственным) условием этих реакций является наличие в молекулах исходных веществ активных частей молекул – групп атомов (или отдельных атомов), называемых функциональными. Органическая химия насчитывает около 100 различных функциональных групп. Из используемых в литейном производстве наиболее часто встречаются следующие функциональные группы:



(фенольная); $=\text{CH}_2$ (метиленовая); $-\text{CH}_2\text{OH}$ (метилольная). Реакционная способность функциональных групп значительно выше реакционной способности остальной (как правило, углеводородной) части молекул мономера. Число функциональных групп реагирующих молекул определяет тип химического соединения продуктов реакции.

При взаимодействии монофункциональных веществ AR и BR (где A и B – функциональные группы, R – углеводородистый радикал) между собой

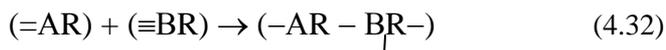


образуются простые химические соединения типа AR – BR вследствие насыщения функциональных групп и остановки благодаря этому реакции. Положение не меняется, когда один мономер является моно-, а другой – бифункциональным. Если молекулы реагирующих веществ AR и BR бифункциональны, то в результате реакции



образуются молекулы типа $-AR - BR-$, на концах которых остаются функциональные группы с одной ненасыщенной связью, способные к продолжению реакции. При этом, если не возникают циклы (кольцевые группы молекул) и отсутствуют монофункциональные вещества, блокирующие концевые группы, реакция на обоих концах может продолжаться до тех пор, пока не иссякнет один (или оба) из реагирующих мономеров. В результате реакции бифункциональных веществ образуются одномерные макромолекулы линейного строения.

При взаимодействии би- и трифункциональных веществ между собой



кроме концевых образуются боковые ненасыщенные связи, которые могут насыщаться как благодаря функциональным группам исходных мономеров, так и за счет взаимодействия с соседними подобными цепями. Происходит как бы «сшивка» цепей между собой. В результате реакции такого типа образуются трехмерные (пространственные) твердые, нерастворимые и тугоплавкие полимеры. Следовательно, для образования твердой трехмерной структуры макромолекул необходимо, чтобы в реакции участвовал по крайней мере один трифункциональный мономер. При возникновении пространственного полимера понижаются текучесть и растворимость получаемого продукта. Если продукт поликонденсации растворяется и течет, то он имеет линейное строение.

Следовательно, чем выше функциональность мономеров, тем больше скорость реакций (выше скорость отверждения), тем, казалось бы, прочнее должен быть образующийся полимер. Однако последнее не всегда выполняется. Вследствие высоких скоростей реакции одновременно повышаются внутренние напряжения, часто достигающие предела прочности с образованием трещин в пленке связующего, что приводит к снижению потенциально возможной прочности.

Как видно из анализа структурных звеньев (см. табл. 4.18), связь отдельных мономеров осуществляется с помощью метиленовых ($-CH_2-$) мостиков, результатом чего является образование различных классов связующих материалов, свойства которых формируются исходными мономерами (табл. 4.19).

Таблица 4.19

Характеристика мономеров и связующих материалов

Свойства мономеров и связующих материалов	Мономер		
	карбамид	фенол	фуриловый спирт
Реакционная способность	высокая	средняя	низкая
Термостойкость	низкая	высокая	высокая
Наличие азота	есть	нет	нет
Прочность	низкая	средняя	средняя
Влагостойкость	низкая	высокая	высокая
Стоимость	низкая	средняя	очень высокая

В настоящее время наиболее широко используются связующие, указанные в табл. 4.18, а также полиуретановый и поливиниловый спирт. На их основе формируются различные связующие композиции, отверждаемые способами, указанными в табл. 4.20 [9].

Таблица 4.20

Органические связующие композиции

№ п/п	Связующее	Катализаторы отверждения	Класс связующих композиций	Способы отверждения		
				Самозатверждение	Нагрев	Продуква газообразным катализатором
1	2	3	4	5	6	7
1	Карбамидно-формальдегидное			++	++	-
2	Карбамидно-формальдегидно-фурановое			++	++	+
3	Фенолоформальдегидное			++	++	+
4	Фенолоформальдегидно-фурановое	Органические и неорганические соли и кислоты, ангидриды кислот, эфиры пероксиды	Поликонденсационные	++	++	++

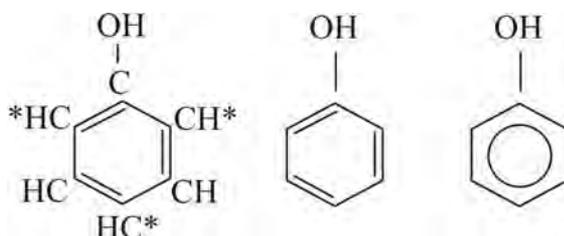
1	2	3	4	5	6	7
5	Фурановое			++	-	+
6	Фенолоформальдегидно-карбамидное			+	++	-
7	Фенолоформальдегидно-фураново-карбамидное			++	+	+
8	Полиуретановое фенолоизоцианатное	Органические основания, соли слабых кислот		++	-	++
9	Полиуретановое алкидноизоцианатное			++	+	-
10	Эпоксидное			++	+	+
11	Поливиниловый спирт	Окислители		+	++	-
12	Технические лигносульфонаты		полимеризационные	++	++	-
13	Вторичные продукты переработки органического сырья			-	++	-
14	Полиакрилаты	Углекислый газ, ангидриды кислот, пероксиды		-	-	+
15	Полиэферы			-	-	+

Примечания. 1. ++ применяется в практике; + показана возможность применения; - не применяется. 2. Отверждение нагревом включает конвективную сушку, применение нагреваемой оснастки, продувку горячим воздухом, обработку в поле СВЧ.

К фенолоформальдегидным относят смолы, которые получают в результате поликонденсации фенолов и альдегидов. С фенолом конденсируются формальдегид, уксусный, масляный и другие альдегиды. Наиболее важное промышленное значение имеют продукты конденсации фенола с формальдегидом – так называемые фенолоформальдегидные смолы и фенолоспирты.

Фенолами называют соединения, содержащие гидроксил, связанный с атомом углерода бензольного ядра. Гидроксильное произ-

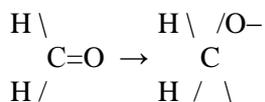
водное бензола называют фенолом (или карболовой кислотой C_6H_5OH), имеющим следующую циклическую структурную формулу (в разных обозначениях):



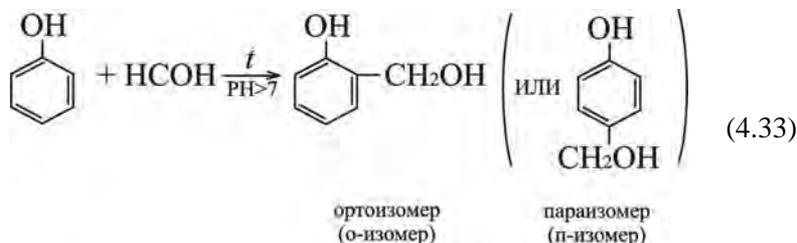
Фенол – бесцветное кристаллическое вещество плотностью 1080 кг/м^3 , с температурой плавления $40,9 \text{ }^\circ\text{C}$ и температурой кипения $182 \text{ }^\circ\text{C}$, плохо растворимое в воде, обладающее сильным характерным запахом. Атомы водорода в феноле, отмеченные звездочкой, находящиеся в орто- и параположениях, способны замещаться углеродной связью, что и предопределяет его высокую реакционную способность. Фенол – трифункциональное соединение ароматического ряда.

Альдегидами называют органические соединения, содержащие альдегидную функциональную группу $-C \begin{smallmatrix} O \\ \parallel \\ H \end{smallmatrix}$. Наименование альдегидов происходит по названию кислот, от которых они были образованы при окислении. Простейшим из альдегидов является муравьиный $H-C \begin{smallmatrix} O \\ \parallel \\ H \end{smallmatrix}$, называемый формальдегидом (формиум – муравей по-латыни).

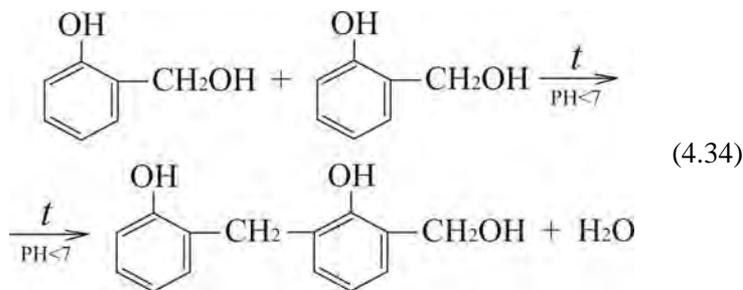
Формальдегид $HCOH$ – бесцветный токсичный газ, имеющий резкий, удушливый запах; температура плавления – $118 \text{ }^\circ\text{C}$, кипения – $19,2 \text{ }^\circ\text{C}$; 37-процентный водный раствор формальдегида называют формалином. За счет карбонильной группы $=C=O$ формальдегид, являясь бифункциональным веществом, обладает высокой реакционной способностью, обусловленной раскрытием двойной связи



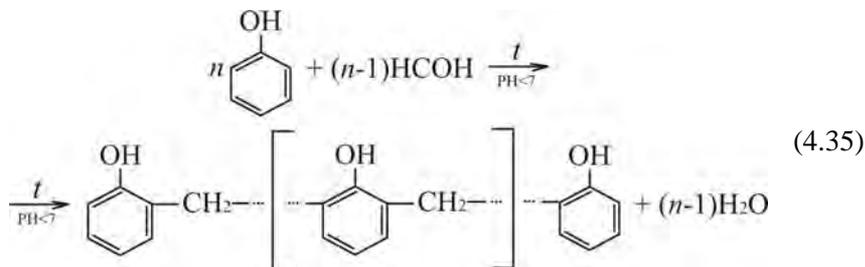
Фенолформальдегидные смолы по своим свойствам могут быть термопластичными новолачными и термореактивными резольными, что зависит, во-первых, от среды (кислой или основной), в которой протекает реакция, и, во-вторых, от молекулярного соотношения между фенолом и формальдегидом. Термопластичные новолачные смолы образуются в результате реакции поликонденсации избытка фенола с формальдегидом в кислой среде при нагревании. При этом на 100 масс. ч. фенола берут 26-29 масс. ч. формальдегида (эквиво-лекулярное соотношение между фенолом и формальдегидом составляет 100 : 32 масс. ч.). В качестве катализатора синтеза применяют соляную, щавелевую и другие кислоты ($pH < 7$). Последовательность процесса поликонденсации упрощенно можно представить следующим образом. Сначала взаимодействуют между собой фенол и формальдегид с образованием *o*- и *p*-изомеров оксибензильного спирта:



Далее метильные группы одних молекул *o*-оксибензильного спирта вступают в реакцию с атомами водорода в ортоположении других молекул оксибензильного спирта:



Образовавшиеся макромолекулы полиметиленафенола связывают друг с другом метиленовыми мостиками $-\text{CH}_2-$ благодаря взаимодействию атомов водорода ортоположения одних молекул с метиленовыми группами других. Обобщенно эти реакции можно представить в следующем виде:



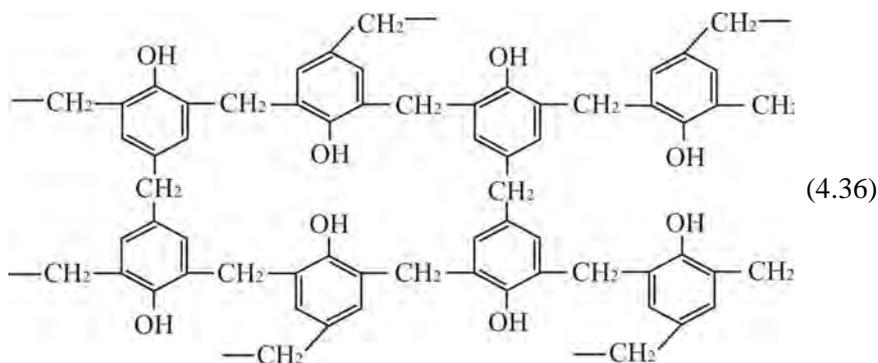
Результатом всех реакций является смола с линейной структурой.

Терморреактивные резольные смолы получают при избытке формальдегида при нагревании поликонденсацией с фенолом в основной среде ($\text{pH} > 7$). В этом случае на 100 масс. ч. фенола берут 37-44 масс. ч. формальдегида и 1,0-1,5 % NaOH в качестве катализатора синтеза (иногда используют другие основания).

В таких реакциях поликонденсации фенола и формальдегида, протекающих в данных условиях, различают три стадии: резольную (начальная стадия А), резитольную (промежуточная стадия В) и резитную (окончательная стадия С).

Резол является жидким растворимым полимером со средней молекулярной массой до 1000. Резитол не плавится, но немного размягчается при температуре 120-150 °С, частично растворяется или набухает под действием растворителей. Резит – хрупкий, твердый неплавкий и нерастворимый продукт поликонденсации. Следовательно, по мере перехода из одной стадии в другую уменьшаются растворимость и плавкость смолы, которая постепенно переходит из жидкого через эластичное в твердое состояние, становится прочной и водостойкой.

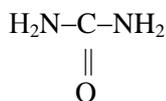
На стадии А полимер приобретает линейное строение, на стадии В – двухмерное, на стадии С – трехмерное пространственное, которое схематически можно представить следующим образом:



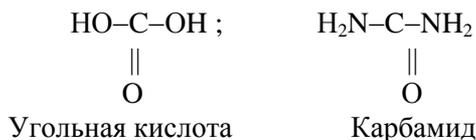
Как видно, в конечной структуре отвержденного полимера наблюдается существенное количество поперечных связей через метиленовые мостики $-\text{CH}_2-$, формирующих пространственную трехмерную структуру. Фенолоформальдегидные смолы обладают повышенной термостойкостью (400-800 °С). Поэтому их можно эффективно использовать при получении стальных и чугунных отливок. Однако при нагреве смесей в процессе термодеструкции смол выделяются вредные вещества (фенол, метанол, формальдегид). Поэтому при работе с ними необходимо применять мощную приточно-вытяжную вентиляцию.

Карбамидоформальдегидными смолами называют продукт поликонденсации формальдегида с карбамидом.

Карбамид (или техническая мочеви́на) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – кристаллическое вещество без цвета и запаха плотностью 1335 кг/м³ и температурой плавления 132,7 °С. Структурная формула карбамида



По химической природе карбамид – это полный амид угольной кислоты

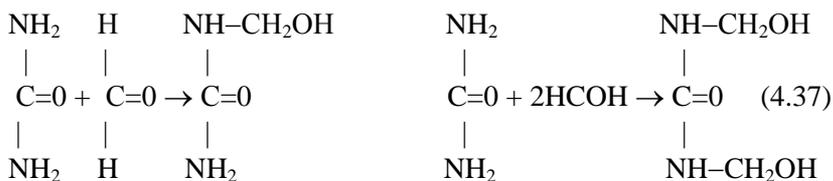


Имея две активные аминогруппы $-\text{NH}_2$, карбамид является бифункциональным веществом. Он хорошо растворим в воде, спирте,

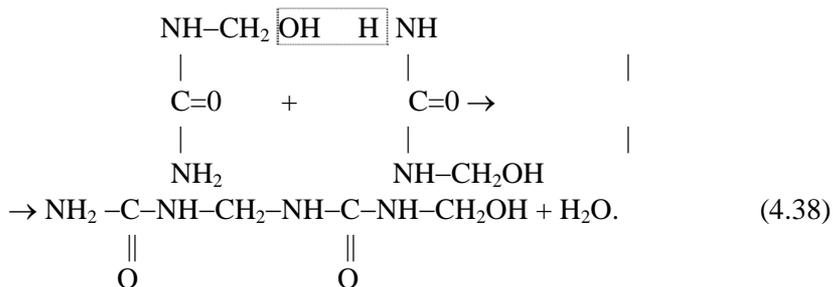
формалине, жидком аммиаке, гигроскопичен, в условиях повышенной влажности размокает. Водный раствор карбамида является связующим марки М.

Реакции поликонденсации карбамида с формальдегидом носят чрезвычайно сложный характер. Как и в случае поликонденсации фенолоформальдегидных смол резольного типа, реакция карбамида и формальдегида проходит стадии А, В и С. Продукты стадии А растворяются в воде; на стадии В – находятся в желатинообразном состоянии, плохо растворимы в воде, при нагреве несколько размягчаются; на стадии С смола находится в отвержденном состоянии, не расплавляется при нагреве, не растворяется в воде и других растворителях. Следовательно, в зависимости от температуры (а также основности среды и соотношения между карбамидом и формальдегидом) продукты поликонденсации карбамида и формальдегида могут иметь линейную, циклическую или пространственную структуру сложного строения, во многом до конца не изученную.

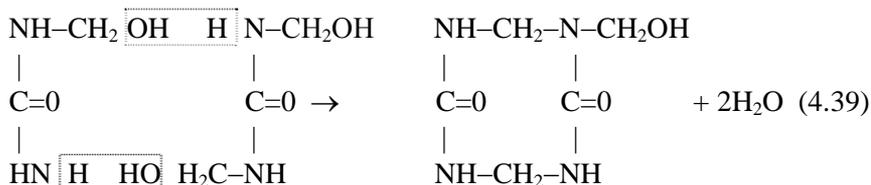
Упрощенно реакции поликонденсации карбамида и формальдегида можно представить по следующей схеме: в слабокислой, нейтральной или щелочной среде (pH = 6...8) карбамид и формальдегид в зависимости от их соотношения по массе и от некоторых других факторов образуют моно- и диметилолмочевину:



При взаимодействии молекул монометилолмочевины между собой идет процесс поликонденсации:



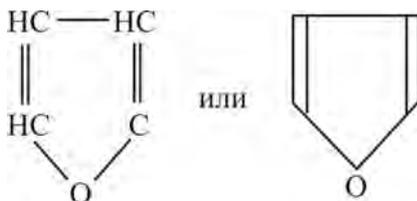
Поликонденсация моно- и диметилолмочевины может быть представлена следующей реакцией:



И в случае получения карбаминоформальдегидных смол, так же как и фенолоформальдегидных, связь между мономерами осуществляется метиленовыми мостиками $-\text{CH}_2-$. Отличительной особенностью этой группы связующих является наличие в их составе большого количества азота, который в процессе заливки форм расплавом выделяется в виде газовой фазы при деструкции связующего материала, что может вызвать образование в отливке ситовидной азотистой пористости. Кроме того, эти связующие имеют низкую термостойкость ($220-180^\circ\text{C}$), что делает эффективным их применение только в процессах получения отливок из цветных сплавов либо тонкостенных чугуновых отливок.

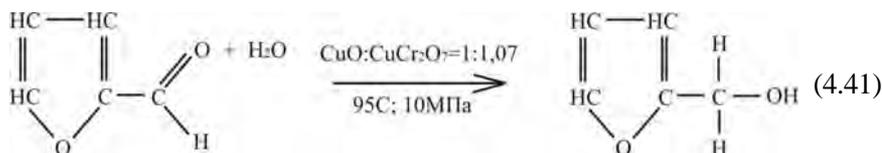
Фурановыми называют смолы, в которых содержатся фурановые кольца. Такими являются смолы, в основе которых лежат фурфурол или фуриловый спирт. К фурановым иногда относят также фенолоформальдегидные, аминокформальдегидные и другие смолы, модифицированные фуриловым спиртом.

Фуран (иначе фурфуран) $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ – бесцветная малорастворимая в воде жидкость, по запаху напоминающая хлороформ, с плотностью 937 кг/м^3 , температурой плавления $85,68^\circ\text{C}$ и кипения $31,33^\circ\text{C}$. Является неактивным веществом, получаемым из фурфура. Структурная формула фурана



риловом спирте являются причиной исключительно высокой реакционной способности фурфуrolа и фурилового спирта при наличии катализаторов (кислоты, хлориды и др.) или при повышенной температуре. Эти вещества легко взаимодействуют с фенолом, ацетоном, формальдегидом, карбамидом и другими материалами.

В качестве примера ниже приводится реакция поликонденсации фурфуrolа, формальдегида и карбамида, в результате которой образуется карбамидоформальдегидно-фурановый связующий материал:



В соответствии с (4.41) фурфуrol связывает гидроксильные группы $-\text{OH}$ метиловых остатков CH_2OH монометиловых мочевины, снижая тем самым гигроскопичность связующего материала и повышая его термостойкость, что позволяет с успехом применять такие смолы для изготовления как отливок из цветных сплавов, так и чугунных и стальных отливок.

Возможно использование нескольких вариантов технологии приготовления карбамидофурановой смолы:

- 1) смешивание готовой карбамидной смолы с фуриловым спиртом (смолы КФ);
- 2) конденсация готовой карбамидной смолы с фуриловым спиртом (смола фуритол-107);
- 3) двух- или трехстадийная конденсация карбамида, формальдегида и фурилового спирта (смола КФ 35-BC-40);
- 4) конденсация карбамида с формальдегидом с введением фурилового спирта в охлажденный олигомер (смолы КФ-90, КФ-40).

Смолы, полученные по первым двум вариантам, чаще используют для горячего отверждения. Для ХТС целесообразнее применять смолы, полученные по 3-му варианту.

Содержание фурилового спирта в смолах, поставляемых в литейное производство, может достигать 60-70%. Карбамидофурановые смолы имеют низкую вязкость и стабильны при хранении.

В табл. 4.21 приведены основные группы поликонденсационных смол и их некоторые свойства.

Таблица 4.21

Свойства поликонденсационных смол

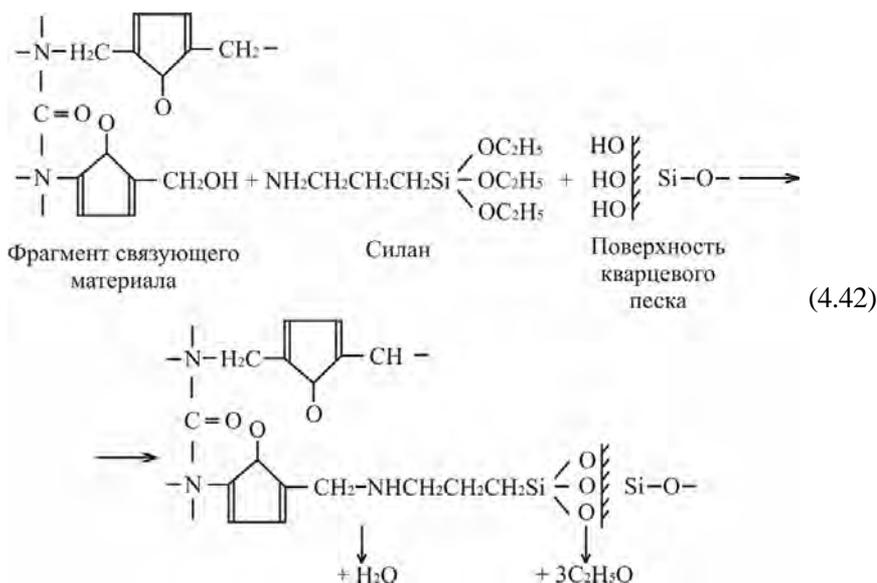
Группа смолы	Марка смолы	Массовая доля, %				Вязкость по ВЗ-246, с	рН	Срок хранения
		сухого остатка	азота	свободного формальдегида	свободного фенола			
1	Фенолоформальдегидные смолы							
	СфЖ305	60	-	3,0	7,0	100-160	-	3
	СфЖ514А	65	-	-	13,0	12-400	-	4
	СфЖ514М	60	-	-	13,0	12-400	-	4
	СфЖ-3056	40	-	1,0	1,0	60	-	1,5
	Сф480	-	-	5,0	3,0	50	8,0-8,8	3
	Сф3042	65	-	2,0	17,0	70	-	3
	Феноло-спирт «Б»	40-82	-	-	4,0	-	-	2
	ФСФ3010	65-85	-	-	17,0	150	-	3
2	Карбаминоформальдегидные смолы							
	КфЖ	68	17	1,0	-	-	7,0-8,5	2
	М2	48	-	2,0	-	-	7,2-9,0	3
	М3	51	15-16	0,4	-	-	7,2-9,0	3
	КФ-МТ	65,5	-	0,3	-	50-80	7,2-8,5	2
3	Фенолокарбаминоформальдегидные смолы							
	ФМЛ	60	6,0	4,5	3,0	30	-	3
	ТОЛ2	-	7,0	3,0	7,5	55-60	-	-
	ФПР24	-	8	-	-	35-65	-	1,5
4	Карбаминоформальдегидно-фурановые смолы							
	Кф35	81	12	3,0	-	28	-	4
	Кф35М	-	14	1,0	-	25-35	-	3
	Кф40	72	14	2,7	-	25-45	-	3
	Кф40М	-	16	1,0	-	25-45	7,8-9,0	3
	Кф90	67	9,0	2,3	-	13-17	7,0-9,0	4
	Кф90М	-	10,8	1,0	-	15-25	7,0-9,0	4
	БС40	65-73	12	1,7	-	20-37	6,5-8,4	3
	Фуритол-80	-	-	1,7	-	25-35	6,5-8,4	3
	Фуритол-174	60	-	1,5	-	20-40	6,8-8,2	3
5	Карбаминофенолоформальдегидно-фурановые смолы							
	ФФ65	-	3,0	2,0	0,1-0,5	30	-	4
	Фуритол-30	-	1,2	1,0	1,0	20-50	9,0	6
	Фуритол-68	-	2,0	1,7	1,5	20-50	8,5	6
	Фуритол-107	60	14	2,5	-	30-40	6-7	6
	Фуритол-127	50	7,0	1,3	0,7	20-50	7,0-8,5	3
6	Фенолофурановые смолы							
	ФФ1Ф	50	-	3,0	8,0	90-150	-	6
	ФФ-1СМ	50	0,6	1,0	3,0	30-90	-	6

4.6. Модифицирование смоляных связующих

В целях увеличения адгезии на границе раздела кварцевый наполнитель смеси – связующий материал, а также для уменьшения расхода синтетических смол их подвергают модифицированию. Для этого используют в основном кремнийорганические мономеры, называемые *силанами*, с общей формулой $R-(CH_2)_n-Si(OR')_3$, где R – активная функциональная группа (амино, фенокси-, эпокси-, циано и др.); R' – алкильные радикалы ($-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$).

Силаны – это обширный класс кремнийорганических соединений, из которого для осуществления эффективного упрочнения холоднотвердеющих смесей следует выбирать материалы, содержащие две различные по химической природе группы атомов. Одна из этих групп должна взаимодействовать со смолой, содержащейся в смеси в качестве связующего материала, другая – обладать хорошей адгезией к зерновой основе (за счет взаимодействия с OH-группами).

Механизм действия силанов основан на резком усилении адгезионного взаимодействия смолы с наполнителем в результате протекания реакций взаимодействия силана со смолой (например, карбамидофурановой) и кварцевым песком:



Исходя из вышеприведенной реакции, можно видеть, что силановые материалы выступают в качестве своеобразных мостиков между связующим материалом и поверхностью кварца, интенсифицируя формирование адгезионных связей между ними и упрочняя тем самым стержни и формы, изготовленные из ХТС.

В литейном производстве в той или иной степени используются следующие силаны:

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ – тетраэтоксидсилиан;

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ – γ -феноксипропилтриэтоксидсилиан (феноксидсилиан или продукт 112-23);

$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ – γ -аминопропилтриэтоксидсилиан (аминосилан или аппрет АГМ-9);

$1,2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_3$ и др.

Силаны склонны к гидролизу. В связи с этим модифицирование (или силанизация) смол, содержащих воду, необходимо выполнять перед употреблением, т.е. непосредственно в условиях литейного цеха.

Добавка силана 0,05-0,3% от массы смолы повышает прочность смесей в 1,5-3 раза. Это дает возможность при использовании обогащенного кварцевого песка снизить содержание смолы в смеси до 0,8-1,2% от массы зерновой основы, что в свою очередь улучшает газотворность и связанные с ней другие свойства смеси. Не все смолы в одинаковой степени склонны воспринимать модифицирующее воздействие.

4.7. Катализаторы и отвердители синтетических смол

В смесях, содержащих синтетические смолы, как правило, используют катализаторы, которые способствуют отверждению связующего материала, не вступая с ним в химическую реакцию. В отличие от катализаторов отвердители, химически взаимодействуя со связующим материалом, обеспечивают тем самым отверждение смесей. По технологическому признаку катализаторы разделяются на две группы:

1) для смесей с нормальным циклом холодного отверждения (более 1200-1800 с);

2) для смесей с коротким циклом холодного отверждения (30-90 с).

Катализаторы первой группы представляют собой водные и водно-спиртовые растворы ортофосфорной кислоты, льюисовых

кислот или сульфокислот и используются в основном в условиях мелкосерийного и единичного производства. Вторую группу катализаторов представляют растворы сульфокислот в безводных растворителях, а также безводные сульфокислоты, используемые в массовом производстве отливок.

Вне зависимости от технологических признаков ко всем катализаторам предъявляются следующие требования:

- обеспечивать технологически необходимую скорость отверждения смесей;
- не изменять свойств при длительном хранении и изменении температуры в цехе;
- обладать сравнительно большим кислотным числом;
- обеспечивать возможность хорошего перемешивания с компонентами смеси.

Эти условия необходимы, но недостаточны. В качестве катализаторов нельзя применять сильные минеральные кислоты вследствие очень большой скорости реакций отверждения. Увеличение начальной скорости отверждения приводит к понижению конечной прочности смеси и к большему ее разупрочнению после достижения максимума прочностных свойств. К тому же еще в процессе перемешивания смеси образуются высоконапряженные хрупкие структуры, которые в этот период необратимо разрушаются. Данное обстоятельство вынуждает применять быстроходные смесители для приготовления смесей (и вообще для связующих полимеризационного или поликонденсационного отверждения чем выше скорость и короче цикл перемешивания, тем больше прочность смеси). С другой стороны, в качестве катализаторов не применяются и слабокислотные соединения вследствие очень низкой скорости реакций отверждения при нормальных температурах.

В табл. 4.22 представлены характеристики основных катализаторов отверждения синтетических смол [17] для смесей с нормальным циклом отверждения.

Ортофосфорная кислота поставляется в литейные цеха в виде готового к использованию в составах ХТС водного раствора 82-84-процентной концентрации, имеющего плотность 1560-1590 кг/м³.

Характеристика катализаторов холодного отверждения
(водные растворы)

Наименование и химическая формула катализатора	Концентрация водного раствора, %	Содержание катализатора в смесях, % от массы смолы	Типы отверждаемых смол
Ортофосфорная кислота (H ₃ PO ₄)	65-85	30-50	мочевино-формальдегидные мочевино-фурановые
Паратолуолсульфокислота (ПТСК)	70-80	40-60	
Бензолсульфокислота (БСК)	65-80	40-60	все смолы
Парахлорбензолсульфокислота (ПХБСК)	65-80	50-70	

Выпускаемые промышленностью сульфокислоты находятся в твердом или пастообразном состоянии, поскольку содержат значительное количество воды, с которой образуют кристаллогидраты, плавящиеся только при 50-100 °С. Использование их в таком виде в литейном цехе неудобно. В связи с этим перед введением в смесь сульфокислоты растворяют в воде до концентрации 70-80% в зависимости от требуемой скорости отверждения смеси.

Результаты исследований [9, 17] показали, что наиболее активным катализатором является БСК, в присутствии которой смоляные связующие отверждаются на 50-80% быстрее и имеют в 1,5-2,0 раза более высокую прочность по сравнению со смесями, содержащими ортофосфорную кислоту. БСК представляет собой полупродукт, получаемый при производстве синтетического фенола и поставляется в литейные цеха в виде пастообразной массы, которая затем доводится водой до плотности 1260-1300 кг/м³.

Катализаторы второй группы представляют собой более активные материалы, способствующие отверждению холоднотвердеющих смесей в считанные секунды. Чтобы резко ускорить отверждение смеси, нужно увеличить концентрацию кислоты в растворе. Однако для водных растворов сульфокислот существует предел

растворимости. При повышении концентрации содержание твердых кристаллов оказывается столь высоким, что они выпадают в осадок. Поэтому в качестве растворителя наиболее эффективными материалами могут быть: метанол, H_3PO_4 , глицерин, этиленгликоль. Использование, например 90-процентного раствора БСК в метаноле (БСКМ) дает возможность ускорить процесс отверждения ХТС более, чем в два раза.

Газообразные катализаторы используются в основном для ускорения процессов отверждения фенолоизоцианатных и алкидноизоцианатных связующих (полиуретанов). Наиболее эффективными катализаторами для таких смесей (Cold-box-amin) являются газообразные амины (например, триэтиламин $(C_2H_5)_3 N$ (ТЭА), диметиламин $(CH_3)_2 N (C_2H_5)$ (ДМЭА).

Отличительной особенностью этих материалов является их высокая токсичность, что требует обязательной герметизации оснастки и нейтрализации отработанных газов после завершения процесса продувки и отверждения стержней.

Газообразные катализаторы в исходном состоянии представляют собой жидкости с температурой кипения в интервале 25-50 °С, что позволяет легко переводить их в парообразное состояние. Этот процесс осуществляется в специальных устройствах-газогенераторах, в которых образующийся газообразный катализатор может перемешиваться с газом-носителем (воздух, N_2 , CO_2 и др.). Максимальная концентрация ТЭА или ДМЭА в смеси с воздухом не должна превышать 2%, так как более высокая концентрация делает газоздушную смесь взрывоопасной. Для увеличения концентрации катализатора его более безопасно смешивать с такими газами, как N_2 или CO_2 . В этом случае содержание ТЭА и ДМЭА можно повысить до 20-30%, что позволяет сократить длительность продувки стержней в 10-12 раз (с 10-30 с до 1-2 с).

К газообразным катализаторам относится и сернистый ангидрид (SO_2), используемый для отверждения фенолокарбамидо- или карбамидофурановых смол. В жидком состоянии сернистый ангидрид текуч, бесцветен, имеет температуру кипения 10 °С. Продувка стержня осуществляется газоздушной смесью SO_2 под давлением $4-5 \cdot 10^5$ Па. Учитывая токсичность SO_2 , после продувки в обязательном порядке осуществляется нейтрализация отработанного газа. Механизм действия SO_2 основан на его взаимодействии с входящим

в состав смеси пероксидом с образованием кислоты H_2SO_4 , являющейся катализатором отверждения смоляного связующего материала.

В качестве пероксида в составах смесей используются в основном такие органические материалы, как пероксид этилметилкетона, гипериз (табл. 4.23), пероксид бензола, пероксид водорода и др.

Т а б л и ц а 4.23

Характеристики пероксидов [14]

Показатели состава и свойства	Пероксид этилметилкетона	Гипериз
Химическая природа	Смесь гидропероксидов $C_8H_{18}O_4$, $C_8H_{18}O_5$, $C_8H_{16}O_4$, $C_8H_{18}O_6$ с преобладающей формой $C_8H_{18}O_6$ в среде дибутилфталата	Гидропероксид изопропилбензола – промежуточный продукт в производстве фенолацетона
Внешний вид	Бесцветная маслянистая жидкость с резким запахом	Прозрачная маслянистая жидкость желтого цвета с запахом озона
Плотность, $кг/м^3$ (20 °С)	1060±10	1062
Массовая доля основного гидропероксида, %	-	≥ 89
Массовая доля активного кислорода, %	9,1-9,3	-
pH	≥ 4,2	-

Катализаторы нашли широкое применение не только в составах ХТС, но и в смесях, отверждающихся в нагреваемой оснастке (Hot-box, Warm-box). В табл. 4.24 представлены свойства некоторых катализаторов, использующихся для интенсификации отверждения карбамидофурановых связующих материалов.

Для интенсификации отверждения фенолкарбамидных связующих используются в основном водные растворы карбамида с солями аммония. Например, катализатор М-4 включает в свой состав (масс. %): карбамид – 35,0; хлористый аммоний – 5,0; хлористый алюминий – 7,0; вода – 53.

Таблица 4.24

Свойства катализаторов для карбидофурановых связующих
горячего отверждения

Показатели катализаторов	Марка		
	КЧ-41	КЧ-32	КЧ-51
Химическая природа	Водный раствор технических лигносульфонатов, азотнокислой меди и карбамида		Водный раствор технических лигносульфонатов, аммиачной селитры, карбамида, модифицированный уротропином
Внешний вид	Подвижная жидкость темно-коричневого цвета		
Плотность, кг/м ³	1300-1380	1120-1200	1240-1280
pH	1,0-1,8	1,2-2,0	6,6-8,5
Массовая доля азотнокислой меди в пересчете на $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, %	25-30	13-17	-

Как уже отмечалось, в составах ХТС, наряду с катализаторами, используются и *отвердители* – компоненты, обеспечивающие отверждение вследствие химического взаимодействия со связующим. Типичными отвердителями являются различные сложные эфиры общего строения RCOOR , используемые в смесях для α -set и β -set - процессов. Характерным представителем такого рода отвердителей является метилформиат (метилловый эфир уксусной кислоты). $(\text{HCOO}-\text{CH}_3)$ - прозрачная бесцветная жидкость со сладковатым запахом, плотностью 971 кг/м³ с температурой кипения 31,5 °С. При небольшом нагреве в газогенераторе легко переходит в парообразное состояние. В отличие от газообразных аминов или SiO_2 использование метилформиата не требует применения специальных устройств для нейтрализации газов, так как они, во-первых, не являются токсичными, а, во-вторых, практически полностью расходуются на операцию отверждения связующего материала.

5. ПРОТИВОПРИГАРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Одним из самых распространенных видов дефекта отливок является пригар, удаление которого с поверхности отливок значительно увеличивает трудоемкость операций обрубки и очистки. Механизм образования пригара и методы борьбы с ним – это постоянный предмет изучения литейщиками-исследователями различных стран мира. Учитывая то, что на образование пригара большое влияние оказывает огромное количество факторов (вид сплава, температура заливки, металлостатическое давление, состав и свойства наполнителя смеси, способ и качества уплотнения форм и стержней и др.), влияющих на процесс как индивидуально, так и в совокупности, предусмотреть их практически невозможно. Поэтому для эффективной борьбы с этим дефектом необходимо применять комплекс специальных мероприятий, о которых подробно будет изложено ниже.

Пригар представляет собой продукт физико-химического взаимодействия на границе раздела расплавленного металла и материала формы, плотно удерживаемый на поверхности отливки и состоящий из зерен формовочного материала и цементирующего вещества. Общая схема пригарного слоя на поверхности отливки представлена на рис.1.10. В зависимости от природы цементирующего вещества различают три вида пригара:

1. Механический, в котором цементирующим веществом является металл, проникший в поры формы.
2. Химический, в котором цементирующим веществом являются жидкие продукты взаимодействия оксидов металла с оксидными формовочными материалами.
3. Термический, в котором цементирующим веществом являются легкоплавкие составляющие формовочных материалов.

Подобное разделение пригара на разные виды является весьма условным, так как в реальных производственных условиях в пригарной корке всегда наблюдаются признаки всех вышеперечисленных видов. Поэтому пригар можно считать комбинированным, название которого зависит от преобладания того или иного из основных видов пригара. В табл.5.1 представлена качественная оценка различных видов пригара в зависимости от трудоемкости процесса удаления его с поверхности отливки при очистке [18].

Таблица 5.1

Качественная оценка пригара

Категория пригара	Степень трудности удаления пригара при очистке
Очень сильный	Пригар с большим трудом удаляется пневматическим зубилом и только вместе с металлом тела отливки. Поверхность отливки после очистки иссечена зубилом и на ней остаются полосы, прочно пригоревшей смеси
Сильный	Пригар с трудом удаляется пневматическим зубилом. Поверхность отливки иссечена зубилом. Местами остаются участки пригоревшей смеси
Средний	Пригар хорошо удаляется пневматическим зубилом. Ручным зубилом тоже мо-

	жет быть удален, но с большим трудом. Поверхность после очистки очень шероховатая
Слабый	Пригар успешно удаляется ручным зубилом. Поверхность отливки после очистки немного шероховатая
Очень слабый	Пригар легко очищается ручным зубилом. Поверхность отливки после очистки не имеет следов пригара
Нет пригара	Поверхностный слой спекшейся смеси легко очищается даже без применения ручного зубила ударами молотка. Поверхность отливки после очистки гладкая

Исходя из технологии изготовления отливки, можно использовать два основных методы борьбы с пригаром:

1. введение противопригарных добавок в смесь. Этот метод наиболее эффективен в случаях борьбы с пригаром на наружной поверхности отливок, изготавливаемых в сырых песчано-глинистых формах;
2. использование противопригарных красок, припылов, обмазок. Этот метод эффективно применять в случаях борьбы с пригаром на внутренней и наружной поверхностях отливок, изготавливаемых в сухих формах.

5.1. Механический пригар

Этот вид пригара образуется вследствие проникновения расплавленного металла в поры формы. Учитывая то, что этот процесс является не механическим, а представляет собой комплекс физико-химического взаимодействия расплава с материалами литейной формы (смачивание, капиллярное взаимодействие и т.п.), проф. И.В.Валисовский [19] совершенно справедливо предложил называть этот вид пригара не «механическим», а «металлизированным». Однако, учитывая общепринятую терминологию, мы в дальнейшем будем именовать этот вид пригара «механическим».

Для того чтобы возник механический пригар, металл должен внедриться в поры формы на глубину не меньше диаметра зерна формовочной смеси. При этом на поверхности отливки возникает сетка из металла и зерен формовочной смеси, удалить которую можно только вырубкой совместно с поверхностным слоем отливки. Механизм образования механического пригара можно представить следующим образом. Поступая в форму, жидкий металл соприкасается с еще холодными ее стенками и охлаждается с поверхности, в результате на поверхности отливки образуется затвердевшая корка. Толщина этой корки зависит от температуры заливаемого металла, температуры и теплоаккумулирующей способности формы и других факторов. Если отливка сравнительно тонкостенная, то теплоты, выделяющейся при последующей кристаллизации всей массы отливки, оказывается недостаточно для того, чтобы вновь расплавить первоначально образовавшуюся корку и снова обеспечить уже более длительный контакт жидкого металла со стенками формы. В этих условиях механический пригар образоваться не может.

Если же в равных условиях заливают крупную толстостенную отливку, то образовавшаяся вначале корка вновь расплавится под действием теплоты затвердевающей отливки и жидкий ме-

талл войдет в контакт со стенками формы. Однако внедрение его в поры (капилляры) формы начинается не сразу, поскольку формовочные материалы подбирают так, чтобы они не смачивались жидким металлом.

В этих условиях, как известно, возникает капиллярное противодействие P_k , противодействующее внедрению жидкости в капилляры (рис.1.12). Кроме того, проникновению металла будет препятствовать сравнительно низкая температура формы. По мере прогревания стенок формы из формовочной смеси выделяются водяные пары и газы, создающие в порах газовое противодействие P_g , которое также препятствует проникновению металла.

Когда же прилежащие к отливке слои формы нагреваются до температуры ликвидуса заливаемого сплава, проникновение неокисленного металла становится возможным. Для начала проникновения металла необходимо создать металлостатическое давление P_m , которое должно быть равно или превосходить по величине сумму капиллярного и газового противодействия, т.е. для образования механического пригара необходимо выполнить условие:

$$P_m \geq P_k + P_g - P_f \quad (5.1)$$

где P_m – металлостатическое давление в форме; P_k – капиллярное противодействие формы; P_g – газовое противодействие формы; P_f – давление газов в форме.

Металлостатическое давление, при котором начинается проникновение расплава в капилляры формы и стержня, называется критическим и может быть представлено в виде:

$$P_m = h_m \cdot \gamma_m \cdot q, \quad (5.2)$$

где h_m и γ_m – соответственно высота столба и плотность расплавленного металла; q - ускорение свободного падения.

Учитывая то, что большинство отливок изготавливаются в формах, имеющих выпоры или открытые прибыли, до минимума снижающих давление газов в форме (P_f), этим значением в (5.1) можно пренебречь. Значение P_g также относительно невелико, особенно при изготовлении крупных отливок. В связи с этим условие проникновения расплавленного металла в поры формы может быть представлено в виде:

$$P_m \geq P_k = 2\sigma_{12} \cos \Theta / r, \quad (5.3)$$

где σ_{12} – поверхностное натяжение расплава; Θ - краевой угол смачивания расплавом формовочной смеси; r - радиус пор формы или стержня.

Из уравнения (5.3) видно, что P_k зависит от свойств расплава и формы.

В холодной форме, если давление металла на стенку формы равно критическому, металл проникает в поры формы на глубину не более половины диаметра зерна, т.е. на доли миллиметра. При прогревании поверхности формы металл, находясь под критическим давлением, будет проникать в глубь формы по мере распространения изотермы, соответствующей температуре плавления металла.

Если формовочная смесь смачивается жидким металлом, то последний проникает (всасывается) в поры формы без приложения к жидкому металлу внешнего давления. Проникновению

способствует неизбежное окисление металла при выплавке и заливке, поскольку оксиды смачивают формовочный материал. Связано это с тем, что оксиды металлов вступают во взаимодействие с оксидом кремния кварцевого песка с образованием легкоплавких соединений типа фаялита ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$), родонита ($\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$), тефроита ($2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$) и др. С возникновением оксидных или силикатных легкоплавких фаз проникновение сплава в поры смеси существенно облегчается, так как повышается смачиваемость взаимодействующих фаз, что значительно увеличивает вероятность проникновения расплава в поры формовочной смеси.

Сплошное или частичное пропитывание выступающих частей формы или стержней называют металлизацией, а проникновение металла в отдельные сравнительно большие трещины и поры – просечкой.

Чтобы предотвратить механический пригар, прежде всего надо уменьшить размер пор в поверхностном слое формы. Для этого применяют мелкие пески или в крупные и средnezернистые пески вводят мелкие фракции, в том числе пылевидный кварц. Резко снижает механический пригар на отливках уплотнение формовочной смеси прессованием под давлением порядка 1,0-1,5 МПа. Наблюдающееся при прессовании увеличение плотности уплотненной формовочной смеси с 1400 кг/м³ (твердость по твердомеру 65 ед.) до 1600 кг/м³ (твердость 85 ед.) повышает критическое проникновения вдвое.

Для предупреждения механического пригара широко применяют различные покрытия – краски, пасты и натирки, поскольку они также уменьшают пористость поверхностного слоя форм и стержней. В противопопригарные краски для стальных отливок рекомендуют добавлять сильные окислители, которые превращают металл, просочившийся между зёрнами формовочной смеси, в легкоотделимые рыхлые оксиды и тем самым предотвращают образование пригара. При получении крупных, преимущественно стальных отливок, для предупреждения образования механического пригара применяют спекающиеся смеси и покрытия из хромистого железняка.

Особо ответственные отливки изготавливают в формах, облицованных смесью из огнеупорных материалов с высокой теплоаккумулирующей способностью, например, хромомагнетита или циркона. Обладая повышенной охлаждающей способностью по сравнению с кварцевым песком, эти смеси уменьшают механический пригар, снижая глубину проникновения расплава примерно вдвое. Противопопригарные краски, приготовленные из материалов с повышенной теплоаккумулирующей способностью, не оказывают охлаждающего воздействия на отливки ввиду незначительной толщины слоя.

В краски для отливок из чугуна и медных сплавов добавляют газотворные вещества (древесный уголь, каменный уголь, кокс, пек и др.). Газы, выделяющиеся при сгорании этих веществ, повышают газовое давление в порах смеси и препятствуют проникновению металла.

В последующих параграфах настоящей главы будут более подробно изложены основные методы борьбы с механическим пригаром на поверхности как чугунных и стальных отливок, так и отливок из цветных сплавов.

5.2. Химический пригар

Химический пригар возникает в результате химического взаимодействия отливки с материалами литейной формы. Возникает он, в основном, на поверхности отливок из сплавов с высокой температурой плавления. В отличие от механического пригара зерна песка в пригоревшем слое связываются главным образом продуктами химических реакций, протекающих при высоких температурах, преимущественно силикатами.

Процесс образования химического пригара разделяется на три условных этапа: окисление поверхности металла; смачивание поверхности формы оксидами металла; образование соединений между оксидами металла и оксидами формы (образование промежуточного соединения, пригарного слоя).

На поверхность раздела металл – форма оксиды компонентов сплава поступают двумя путями: в небольшом количестве – в виде оксидов, растворенных в расплаве и образующихся во время выплавки и заполнения формы, а главным образом, вследствие окисления раскаленной затвердевающей поверхности отливки.

Образующаяся на поверхности отливок закись железа FeO имеет температуру плавления 13800 С, поэтому на поверхности даже закристаллизовавшейся стальной отливки она может находиться в жидком состоянии довольно долгое время. Оксиды железа хорошо смачивают кварцевый песок и под действием капиллярного давления легко проникают в поры литейной формы, вступая в реакцию с кремнеземом:



В сплавах с высоким содержанием марганца образованию пригара способствует также аналогичная реакция между закисью марганца и кремнеземом:



Образующиеся в результате этих реакций легкоплавкие силикаты фаялит ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) и тефроит ($2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$) после затвердевания цементируют зерна песка в слой пригара. Чтобы предотвратить возможность взаимодействия закиси железа и марганца с кремнеземом, на поверхность формы наносят высокоогнеупорные покрытия, инертные к образующимся оксидам металла. Основные пути предупреждения химического пригара: предохранение металла в форме от окисления; создание между поверхностью отливки и коркой пригара пленки оксидов оптимальной толщины с целью получения легкоотделяемого пригара; применение покрытий и формовочных материалов повышенной огнеупорности и химически инертных к металлу и его оксидам.

5.3. Термический пригар

Термический пригар возникает вследствие оплавления материала формы под влиянием теплоты залитого металла и представляет собой спекшуюся массу формовочной или стержневой смеси. В простейшем случае спекание может произойти за счет расплавления или размягчения отдельных недостаточно огнеупорных зерен (примесей), содержащихся в составах исходных формовочных материалов. В других, более сложных условиях, процесс спекания происходит в результате взаимодействия различных, иногда весьма огнеупорных компонентов смеси и образования при этом новых легкоплавких соединений. Такой пригар большей частью легко отстает от поверх-

ности отливок в виде толстой «шубы», но отливка имеет неровную серую поверхность с точечными включениями нерасплавившегося кварца. Оплавление формовочного материала сопровождается газовыделением и образованием поверхностных газовых раковин. Для предупреждения термического пригара применяют смеси, припылы, краски и пасты, включающие высококачественные кварцевые пески различной зернистости или материалы высокой огнеупорности: циркон, дистен-силлиманит, корунд, хромомагнезит и др.

5.4. Противопригарные добавки в формовочных смесях

Многолетний опыт работы литейных цехов показывает, что устранение пригара на поверхности чугунных отливок достигается введением в состав формовочной смеси углеродистых добавок. До недавнего времени существовало несколько гипотез противопригарного действия углеродистых добавок. Согласно одной из них выгорающие углеродистые добавки способствуют образованию газовой прослойки или газообразных продуктов термического разложения добавок на поверхности раздела «металл-форма», что уменьшает вероятность непосредственного контакта металла и формы и соответственно формированию пригара. Однако, исследованиями установлено, что максимальное давление газовой фазы на поверхности раздела металл-форма составляет обычно менее 25% давления, необходимого для уравнивания металлостатического давления (P_m). Поэтому защитное действие газовой прослойки, если и проявляется, то лишь в микрообъеме, и не оказывает преобладающего влияния на предотвращение пригара.

Согласно другой гипотезе, продукты термического разложения углеродосодержащих добавок образуют восстановительную атмосферу на поверхности раздела металл-форма, исключая появление оксидов железа и легкоплавких ферросиликатов и формирование химического и механического пригара. Однако исследованиями установлено, что присутствие даже следов кислорода на поверхности жидкого чугуна поддерживает окислительные условия, несмотря на присутствие значительного количества восстановительных газов в поверхностном слое полости формы, образующихся в результате сгорания углеродосодержащих добавок. В связи с этим данный механизм нельзя считать обоснованным в процессе устранения пригара на чугунных отливках.

На наш взгляд, главным фактором чистоты поверхности чугунных отливок является наличие в поверхностном слое плотности формы тончайшей пленки «блестящего» углерода (пироуглерода) – продукта термического разложения углеродосодержащих добавок, который служит препятствием образованию ферросиликатов и не смачивается жидким чугуном. Формирование «блестящего» углерода определяется двумя главными факторами – природой летучих углеводородов и температурой их термического разложения. Из исследований, связанных с расщеплением продуктов нефтепереработки, известно, что наибольшей склонностью к образованию «блестящего» углерода обладают высокомолекулярные ароматические углеводороды.

Для оценки противопригарных свойств различных углеродистых материалов используется метод ускоренного определения выхода «блестящего» углерода или пиролитической способности материала. Этот способ основан на определении массы мелкокристаллического углерода, осаждающегося из газовой фазы противопригарного материала, нагретого до температуры 8500 С.

Количественное определение выхода углеродистых образований с различных противопопригарных добавок и формовочной смеси определяется с помощью приборов, представленного на рис.5.1.

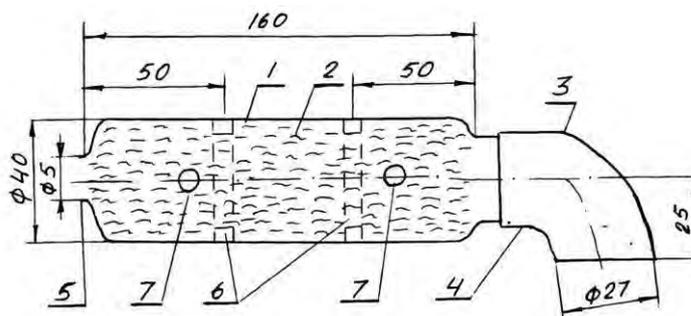


Рис. 5.1 Прибор для количественного определения продуктов пиролиза

Прибор для анализа состоит из 40-миллиметровой кварцевой трубки 1, заполненной кварцевой ватой 2, и кварцевого тигля 3 для испытываемой навески. С одной стороны трубка соединяется с тиглем с помощью шлифа 4, в другом конце имеется 5-миллиметровое отверстие для выхода газов 5. Для устранения пристеночного эффекта при движении газов в трубке устанавливаются две кольцевые диафрагмы 6.

Для осуществления анализа прибор с испытываемой навеской помещают в муфельную печь на подставке 7, где он выдерживается в течение трех минут при температуре 850 0С. Затем прибор охлаждают в эксикаторе в течение 30 мин при температуре 20±30 С. Выход «блестящего» углерода из исследуемого материала рассчитывается по формуле:

$$Y = \frac{m_2 - m_1}{a} \cdot 100 (\%) \quad (5.6)$$

где m_2 – масса трубки прибора с адсорбированным углеродистым образованием, т.е. после опыта (г); m_1 - масса пустой (до начала опыта) прокаленной трубки (г); a – масса навески анализируемого материала (г), обычно 0,1-0,3 г.

Противопригарные добавки могут вводиться в смеси как в виде порошка, так и в жидком состоянии. Распределение противопригарных добавок в песчано-бентонитовой смеси представлено на рис.5.2.

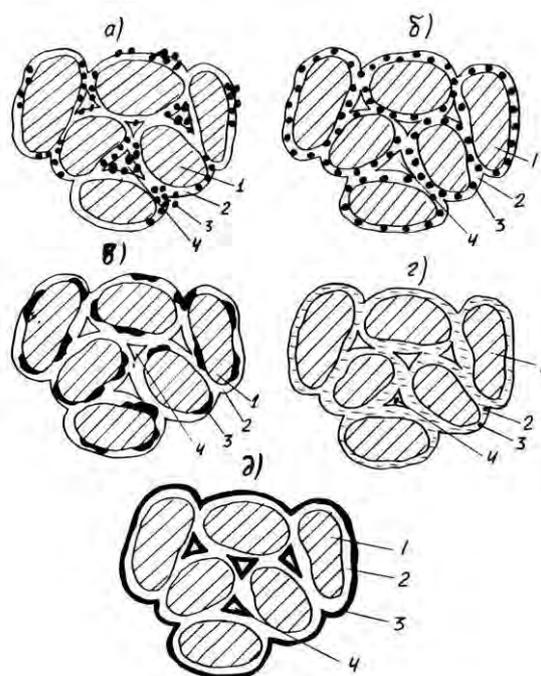


Рис. 5.2 Схема распределения твердых и жидких противопригарных добавок при различном их вводе в формовочную смесь: 1 - кварцевая песчинка; 2 - пленка бентонита; 3 - противопригарная добавка; 4 - газовая пора

Если порошкообразная противопригарная добавка вводится непосредственно в смеситель, то как правило, имеет место ее неравномерное распределение по объему смеси (рис.5.2,а). При подаче противопригарной порошкообразной добавки через бентонитовую суспензию достигается значительно более равномерное распределение ее по оболочке связующего (рис.5.2,б). В результате эффективность использования противопригарной добавки резко возрастает.

При подаче жидкой противопригарной добавки непосредственно в смеситель имеет место неравномерное «прямообразное» распределение ее по объему смеси (рис.5.2,в). В случае введения жидкой противопригарной добавки в бентонитовую суспензию достигается наиболее равномерное распределение композиции по поверхности зерен наполнителя (рис.5.2,г).

В том случае, когда используется гидрофобная противопригарная добавка, ее наиболее эффективно превращать в водную эмульсию и вводить в смесь совместно с бентонитовой суспензией. Этим обеспечивается послойное распределение жидких компонентов по поверхности наполнителя (рис.5.2,д), когда пленка противопригарной добавки (3) находится на поверхности системы. Это позволяет наиболее эффективно использовать противопригарные свойства добавки, так как именно она контактирует в форме с расплавом и обеспечивает в результате выделения «блестящего» углерода устранение пригара на поверхности чугуновой отливки.

В настоящее время известно достаточно большое количество противопригарных углеродосодержащих добавок, используемых в составах песчано-глинистых смесей при изготовлении чугуновых отливок (табл. 5.2). Эти добавки обладают высоким выходом «блестящего» углерода. Опыт

работы отечественных и зарубежных литейных цехов показал, что наиболее часто применяемой противопригарной добавкой в составе песчано-глинистых формовочных смесей является каменноугольный порошок, обладающий сравнительно низкой стоимостью, доступностью и эффективностью.

Таблица 5.2

Характеристики противопригарных добавок

Материал	Содержание углерода, %	Выход «блестящего» углерода, %	Выход летучих, %	Коксующийся остаток, %
Каменноугольный порошок (Г, Ж)	82-87	7,0-12,0	31-41	55-60
Мазут топочный	-	22-30	90-97	2,0-3,0
Битумный пек	85-95	30-40	55-68	25-35
Торф	55-65	5,0-6,0	65-70	25-30
Полистирол	-	35-45	95-99	1,0-2,0
«Кероген-70»	89-90	25-30	70-75	30-35
Гидрофобизатор «ГФК-1»	65-80	30-40	75-85	20-30

Как видно из данных, представленных в табл.5.2, при относительно одинаковом количестве летучих выход «блестящего» углерода может быть различным. Это связано с отличием структуры органической составляющей добавок, а не с их общей газотворностью, т.к. максимальное количество «блестящего» углерода дают соединения с неопределенной структурой ароматического ряда. При этом выделение «блестящего» углерода происходит, как правило, постепенно, начиная с 250-3000 С, когда из углеродосодержащей добавки выделяется газовая фаза, из которой при температуре более 6000 С образуется «блестящий» углерод, оседающий на поверхности кварцевых зерен в виде тонкой пленки. «Блестящий» углерод, благодаря высокой адгезии к зернам кварца и несмачиваемости жидким чугуном, предотвращает проникновение его в поры формы и предотвращает тем самым возможность образования пригара.

Количество противопригарной добавки в смеси прямопропорционально выходу «блестящего» углерода. Так, например, если сравнить каменноугольный порошок и гидрофобизатор, то для одинакового выхода «блестящего» углерода расход последнего в смеси должен быть в 3,5-4 раза меньше, чем угля. При этом следует учитывать, что избыток «блестящего» углерода в форме может привести к нежелательным последствиям, например, образованию «складчатости» или, как это указано в иностранных источниках, «рыбьей чешуи» на поверхности отливок. Эта «рыбья чешуя» ни что иное, как отложившийся на поверхности отливки «блестящий» углерод, который достаточно легко удаляется в процессе очистки отливки.

Оптимальным вариантом следует считать применение углей с содержанием углерода око-

ло 87%, имеющих максимальные пластические свойства при температуре около 500 0С. В составе единых формовочных смесей следует использовать угли с 25-35% летучих и выходом «блестящего» углерода не менее 10%. Гранулометрический состав каменноугольной добавки должен примерно соответствовать зерновой структуре применяемого кварцевого песка.

Использование каменного угля в тонкоразмолотом (пылевидном) состоянии нерационально, так как при этом ухудшаются физико-механические и технологические свойства формовочных смесей (газопроницаемость, прочность при разрыве в зоне конденсации влаги), а также значительно возрастает скорость газовыделения. По зерновому составу применяемый каменный уголь должен соответствовать песчаной основе смеси. Для работы на автоматических линиях целесообразно применять угли с размером зерна 0,16-0,315 мм при содержании этих фракций в общем объеме противопригарной добавки 65-85%. При машинной формовке встряхиванием с подпрессовкой используют угли более тонкого измельчения (0,063-0,2 мм).

К недостаткам каменноугольной противопригарной добавки следует отнести низкий выход «блестящего» углерода, накопление в процессе оборота смеси мелочи, снижение газопроницаемости смеси при использовании дисперсного молотого угля, ухудшение санитарно-гигиенических условий работы. Для устранения этих недостатков практикуют применение композиций из углеродосодержащих материалов (жирного или коксующегося каменного угля, пека, битума, керогена, торфа и др.).

Известно также использование жидких углеродосодержащих добавок, например, мазута, гидрофобизатора. Однако эти компоненты в составе песчано-бентонитовых смесей вызывает обильное дымовыделение, что нецелесообразно по санитарно-гигиеническим условиям. К жидким противопригарным добавкам относят также битуминизированные эмульсии, газойль, петролеум и др. Преимуществами жидких противопригарных добавок являются повышение противопригарных свойств, улучшение условий автоматического дозирования в бегуны, повышение газопроницаемости смесей путем уменьшения содержания мелочи, улучшение санитарно-гигиенических условий, сокращение объемов складских помещений. К недостаткам жидких углеродосодержащих добавок следует отнести уменьшение эффективности их действия с увеличением толщины стенок отливок.

Содержание противопригарных добавок в составе формовочных смесей составляет: природного молотого каменного угля 3,0-6,0%, синтетических композиций 1,6-2,0%, жидких углеродосодержащих материалов 0,75-2,0%.

Предотвращение пригара на поверхности стальных отливок не может осуществляться введением в состав смеси углеродосодержащих добавок, т.к. использование в этом случае последних, во-первых, неэффективно, а, во-вторых, может привести к науглероживанию поверхностного слоя стальной отливки. Поэтому при использовании в технологии изготовления стальных отливок сырых песчано-глинистых смесей наиболее эффективными являются окислительные добавки, образующие при соприкосновении с расплавом, так называемый «легкоотделяемый» пригар [19,20]. В качестве таких добавок рекомендуется использовать хлориды, фториды, пятиокись ванадия, сульфат натрия и алюминия и др. Например, добавка в песчано-глинистую смесь 0,2-0,5% хлористого

натрия позволяет не только получать на поверхности отливки легкоотделяемый пригар, но и повышать прочность смеси. К аналогичным результатам приводит использование в качестве окислительных добавок 0,5-0,7% технического сульфата натрия, 0,4-0,5% гематитовой руды, 0,7-0,8% железистого шлака конверторного производства и др. оксидных материалов.

Механизм образования легкоотделимого пригара может быть пояснен с помощью схемы, представленной на рис.5.3 [20].

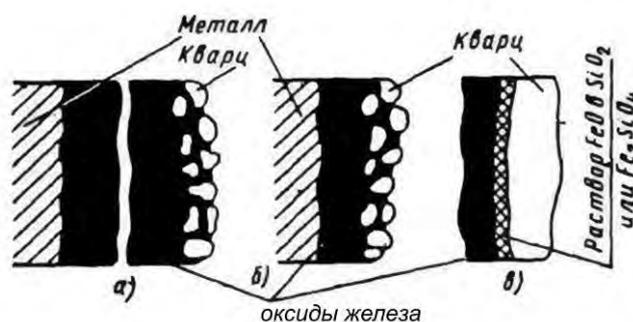


Рис 5.3 Схемы образования пригара

При наличии между металлом и пригарной коркой слоя оксидов железа достаточной толщины около 100 мкм, (рис. 5.3, а) образуется, так называемый, легкоотделимый пригар. В случае, когда толщина слоя оксидов меньше оптимальной (рис. 5.3, б), на поверхности отливки образуется трудноотделимый пригар. На рис. 5.3, в представлена схема перехода от оксидов железа к кварцу за счет образования раствора оксидов железа в кварце, фаялите, шпинелях или других более сложных фазах, очень тонкие пленки которых не всегда удастся обнаружить даже методом рентгеновского анализа.

Легкое отделение пригарной корки от отливки происходит в результате образования толстой (около 100 мкм) пленки оксидов железа между поверхностью отливки и пригарной коркой. Это имеет место обычно на наружных поверхностях стальных отливок. При этом между оксидами железа и кварцем может образовываться стекловидная фаза, цементирующая песчинки. Самопроизвольное отделение пригарной корки происходит по слою закиси железа. В легкоотделяемых пригарных корках больше вюстита, чем в трудноотделяемых.

Самопроизвольное отделение пригарной корки обусловлено возникновением в пленке оксидов железа больших внутренних напряжений, превышающих ее прочность при разрыве. Этому же в значительной степени способствует и усадка отливки.

На практике часто наблюдают, особенно на крупном стальном литье, что с отливки легко снимается толстая металлизированная корка пригара, так как связь ее с поверхностью отливки в результате окисления и усадки разорвалась. Следовательно, если проникшие в поверхность формы прожилки металла окислялись полностью, то происходит легкое отделение пригарной корки от отливки.

Скорость образования оксидов железа на поверхности стальной отливки увеличивается при введении в формовочную смесь вышеуказанных окислительных солей (хлоридов, фторидов,

сульфатов, карбонатов и др.) и оксидов (марганцевой или железной руды, пятиоксида ванадия и др.).

5.5. Противопригарные покрытия литейных форм и стержней

Как выше указано, предотвращение пригара на поверхности отливки, изготавливаемой в сырых песчано-глинистых формах, достигается путем введения в состав смесей специальных противопригарных добавок. Этот путь практически не эффективен в случае использования сухих форм и стержней, так как в процессе, особенно, тепловой сушки добавки теряют свою активность. Поэтому на поверхность сухих форм и стержней перед сборкой наносятся противопригарные покрытия, которые представляют собой суспензии – дисперсные структуры, состоящие из огнеупорного наполнителя, связующего материала, стабилизатора, растворителя и вспомогательных компонентов (например, разжижители, смачиватели, антисептики и др.) с заданными технологическими свойствами.

После нанесения таких покрытий процесс формирования защитного слоя заключается в переходе жидкообразной системы в твердое состояние. В зависимости от характера отверждения покрытия можно разделить на три основные группы.

1. Твердеющие при тепловой сушке или водные. В таких покрытиях растворителем является вода.
2. Самовысыхающие, содержащие органический летучий растворитель и образующие пленки при его естественном испарении.
3. Самоотвердеющие водные системы, упрочнение которых происходит в естественных условиях в результате химических превращений.

На формах (стержнях) покрытия образуют наряду с покровным слоем, проникший в смесь, который обеспечивает поверхностное упрочнение подложки, уменьшение ее деформации и газопроницаемости. Покрытия, практически не создающие покровного слоя, называют проникающими. Для упрочнения смеси практикуется нанесение проникающих растворов связующих, не содержащих наполнителя.

В отдельных случаях при изготовлении толстостенных отливок используют противопригарные композиции в виде консистентных масс, которые называют пастами или натирками. С их помощью создают покровный защитный слой толщиной до 5 мм.

Иногда применяют сухие покрытия, представляющие собой тонкодисперсные порошки противопригарных материалов. Указанные порошки напыляют на поверхность форм (стержней) или модельной оснастки.

Пасты, натирки, порошки и растворы связующих являются частными случаями противопригарных покрытий, не нашедшими широкого распространения.

Вне зависимости от вида противопригарные покрытия должны отвечать следующим основным требованиям:

- иметь высокие противопригарные свойства;
- обладать высокой седиментационной устойчивостью, т.е. не расслаиваться после пере-

мешивания компонентов и в течение рабочей смены вплоть до применения;

- иметь хорошую кроющую способность, т.е. способствовать покрытию форм и стержней равномерным слоем заданной толщины;
- формировать хорошую адгезионную прочность с поверхностью формы и стержня;
- иметь высокую адгезионную и когезионную прочность, предотвращающие отслаивание и осыпаемость красочного слоя при заливке форм расплавом.

5.6. Материалы противопригарных покрытий

Основной составляющей противопригарных покрытий является наполнитель, который должен отвечать следующим основным требованиям: достаточно высокая огнеупорность, неспособность смачиваться жидким расплавом, химическая устойчивость при высоких температурах и инертность к расплаву и его оксидам.

На рис.5.4 приведена классификация наполнителей противопригарных покрытий.

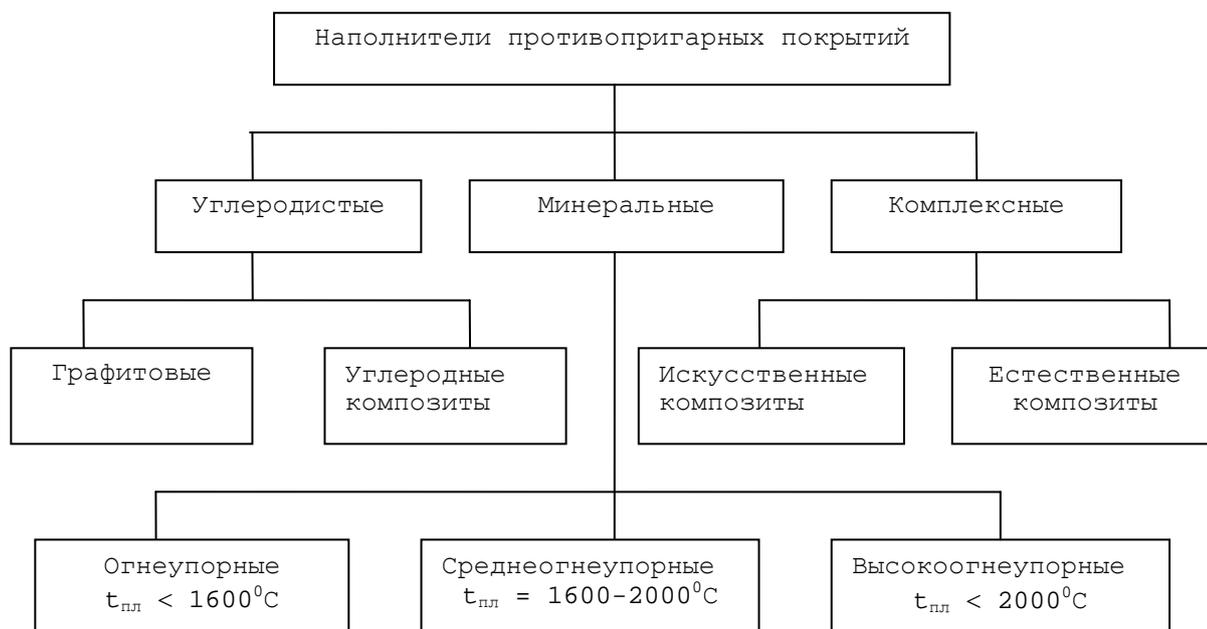


Рис. 5.4 Классификация наполнителей противопригарных покрытий

Углеродистые наполнители. Твердый углерод существует в трех чистых формах: алмаз, графит и карбин; атомы их однородны по валентному состоянию. Кроме того, углерод может находиться в виде продуктов естественной и искусственной карбонизации различных углеродосодержащих исходных веществ. Эти продукты, содержащие в своем составе атому углерода в разных валентных состояниях, являются переходными формами углерода и характеризуются высоким содержанием углерода, разнообразием и сложностью состава и однотипным строением основных структурных единиц. Углеродистые вещества отличаются друг от друга характером связи основных структурных элементов (углеродные слои и боковые углеродные цепи), природой и со-

ставом боковых радикалов, средними размерами и упорядоченностью расположения углеродных слоев. К переходным формам углерода относятся ископаемые угли, сажи, пиро- и стеклоуглерод, кокс и др. В качестве самостоятельного наполнителя противопопригарных покрытий из углеродистых наполнителей используется скрытокристаллический графит. Краски на его основе не всегда обеспечивают получение качественной поверхности крупных и толстостенных чугунных отливок. Поэтому он часто используется совместно с другими углеродистыми материалами – древесным и каменным углем, коксами, кристаллографическим графитом. Более подробная информация по графитовым наполнителям изложена в разделе 3.2.

Минеральные наполнители. К ним относятся огнеупорные безуглеродистые материалы, различающиеся по степени огнеупорности так, как это представлено на рис.5.4.

В качестве огнеупорных минеральных наполнителей широко используются такие материалы, как тальк и пиррофиллит, подробное описание которых изложено в разделе 3.4.

Среднеогнеупорные наполнители противопопригарных красок представлены такими минералами, как хромит, хромомагнетит, шамот, маршалит, описание которых изложено в разделе 3.3

Высокоогнеупорные наполнители, используемые в составах красок, обычно представлены магнетитом, цирконом, оливином, дистен-силлимонитом, описание которых изложено в разделе 3.2. Кроме этих минералов при изготовлении массивных стальных часто применяют такой наполнитель противопопригарных красок, как корунд (Al_2O_3)- минерал искусственного или естественного происхождения, который в промышленности используется в основном для производства абразивных инструментов. Корунд обладает хорошей устойчивостью как в окислительной, так и в восстановительной среде при нагреве до 19000 С, является химически инертным материалом по отношению ко многим металлам, его плотность 3800-4000 кг/м³, температура плавления 20500 С, твердость по Моссу 9.

Комплексные наполнители. К комплексным наполнителям относятся композиционные материалы, содержащие минеральные и углеродистые составляющие. Наиболее часто используются искусственные композиционные наполнители, в которых минеральные материалы совмещены с углеродистыми (тальк с графитом или коксом, пиррофиллит с графитом, шамот с графитом и др.). Такие наполнители позволяют получать необходимые качества противопопригарного покрытия для изготовления чугунных отливок различных по массе и толщине стенки.

К подгруппе естественных композитов относятся шунгиты – осадочные углеродосодержащие породы. Они весьма разнообразны по составу и содержат шунгитовую (углеродистую) и минеральную составляющие и представляют собой углерод-силикатную композицию с высокой плотностью и развитым контактом между углеродом и силикатными минералами. При этом в зависимости от разновидности шунгитов содержание углерода в них изменяется от десятых долей до 98%. В качестве наполнителя противопопригарных покрытий наиболее эффективно использование шунгитовых пород с силикатной минеральной основой, представляющих собой различные сочетания шунгитового углерода, кремнезема и сложных силикатов. По современной классификации эти породы подразделяются на группы, различающиеся по содержанию углерода и генетиче-

ским типам силикатной основы: хемогенные (X), хемогенно-терригенные (X-T) и терригенные (T). Размер силикатных частиц X-породах – менее 10 мкм, X-T – 50-70, T – более 70 мкм.

Шунгитовый углерод относится к переходным формам углерода и является продуктом медленной карбонизации, доведенной до предельно высокой стадии. Основная надмолекулярная форма шунгитового углерода – глобулы, т.е. близкая к шаровой, с размером частиц 10-20 нм, которые в породе распределены по поверхности минералов. Шунгиты при нагревании в нейтральной атмосфере выделяют пары воды, СО и СО₂ причем большая часть приходится на низкотемпературную область (до 3750С). Общее количество газоотделения составляет 3-5% от массы образца, при этом содержание воды в составе летучих газов 66-90%, а Н₂ и углеводородов менее 1%, что говорит о высокой термической стойкости шунгитового углерода. Наряду с термической стойкостью шунгит обладает химической инертностью к безкислородным кислотам, щелочам, расплавов фторидов и высокой стойкостью к кислороду при высоких температурах.

Для использования в составах противопопригарных покрытий наиболее эффективными являются X- и X-T-породы, содержащие не менее 20% углерода. Усредненный химический состав этих марок шунгита следующий (масс.%): SiO₂ - 61,0; Al₂O₃ - 4,3; TiO₂ - 0,3; FeO + Fe₂O₃ - 2,1; CaO – 0,1; MgO - 0,7; Na₂O - 0,1; K₂O - 1,4; С – остальное до 100%. Плотность шунгита 2350-2400 кг/м³. Противопопригарные свойства этого минерала, несмотря на относительно небольшое количество углерода, обусловлены способностью шунгитового углерода равномерно покрывать поверхность силикатного ядра с образованием сплошных оболочек, препятствующих взаимодействию расплава с силикатной основой шунгита.

Использование в составах противопопригарных покрытий того или иного наполнителя зависит, в первую очередь, от вида сплава, заливаемого в форму (табл.5.3).

Таблица 5.3

Области использования огнеупорных наполнителей

Вид сплава	Наполнители				
	Углеродистые	Минеральные			Комплексные
		Огнеупорные	Среднеогнеупорные	Высокоогнеупорные	
Серый чугун	+	0	0	-	+
Высокопрочный чугун	+	0	0	-	+
Ковкий чугун	+	0	0	-	+
Углеродистая сталь	-	0	+	+	0
Легированная сталь	-	0	+	+	-
Алюминиевые сплавы	+	+	-	-	+
Медные сплавы	-	+	0	0	+
Магниеые сплавы	-	-	+	+	0

+ - применимо - - неприменимо 0 – ограниченно применимо.

Для обеспечения сплошности и способности краски прочно удерживаться на окрашенной поверхности формы или стержня после удаления из нее растворителя, а также для достижения требуемой прочности при заливке форм расплавом в составах красок предусматривается использование связующих материалов. В этом случае применяются органические и неорганические связующие материалы, растворяющиеся в воде или органических растворителях. Достаточно полная информация об этих материалах изложена в гл.4.

Учитывая условия работы противопопригарных покрытий, к связующим материалам предъявляются следующие требования. Максимальное сохранение прочности при высоких температурах (термостойкость); термопластичность при температурах просушки и заливки форм, обеспечивающая предотвращение отслаивания и растрескивание покрытия; минимальная газотворность; негигроскопичность; экологическая безопасность; экономичность.

По механизму отверждения покрытий связующие можно разделить на две основные группы:

- формирующие пленки в результате удаления растворителя при тепловой сушке или естественном испарении (полимеризационные смолы, простые и сложные эфиры, целлюлозы и др.);
- твердеющие вследствие химического взаимодействия в системе (конденсационные смолы, фосфатные связки и др.).

Из класса неорганических связующих материалов в водных противопопригарных красках наиболее часто используют жидкое стекло (см.гл.4.2.5). Однако, обладая неоспоримыми преимуществами (невысокой стоимостью, экологической безвредностью, доступностью и др.), этот связующий материал формирует противопопригарные пленки с повышенной хрупкостью, что приводит к растрескиванию краски после ее отверждения. Поэтому совместно с жидким стеклом рекомендуется использовать щелочные органические связующие, либо добавлять в состав краски бентонитовые порошки, способствующие релаксации напряжений, возникающих в противопопригарной краске в процессе ее отверждения. Наряду с жидким стеклом, в составах противопопригарных красок используют и такие неорганические связующие как этилсиликат, формовочные глины, фосфатные связки, достаточно подробно описанные в гл.4.2.

Из органических связующих материалов наиболее часто применяют технические лигносульфаты, пектиловый клей, декстрин, олифа и др. (см.гл.4.3, 4.4), которые обеспечивают получение прочностных эластичных пленок при формировании противопопригарных покрытий. Однако общим недостатком этого класса связующих является их низкая термостойкость (до 4000 С), в связи с чем их проблематично использовать при изготовлении крупных массивных чугунных и, особенно, стальных отливок. Кроме этих органических связующих иногда в зависимости от специфики производства находят применение фенолформальдегидные, карбамидные, фурановые связующие материалы (см.гл.4.5).

В тех случаях, когда необходима повышенная термостойкость противопопригарного покры-

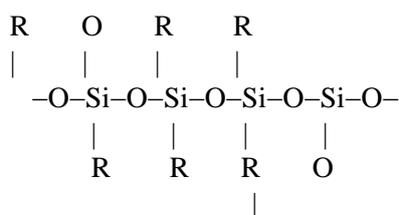
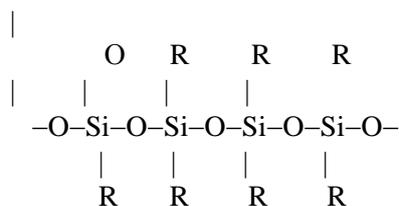
тия, в качестве связующего следует применять неорганические или органоминеральные (кремнийорганические) пленкообразующие вещества.

Кремнийорганические полимеры обладают свойствами органических и неорганических материалов и обеспечивают эластичность и высокую термостойкость отвержденных противопожарных покрытий и используются, в основном, в составах самовысыхающих красок.

Молекулы кремнийорганических полимеров состоят из чередующихся атомов кислорода и кремния, обранных органическими радикалами: метильным ($-\text{CH}_3$), этильным ($-\text{C}_2\text{H}_5$), фенильным ($-\text{C}_6\text{H}_5$) [20].

При синтезе кремнийорганических полимеров образуются три основных типа молекулярных структур: линейная структура низкой молекулярной массы, линейная структура высокой молекулярной массы и высокомолекулярная структура с поперечными связями. Полимеры с линейной структурой низкой молекулярной массы используют в качестве масел, гидрофобизирующих жидкостей и пр. Полимеры с линейной структурой высокой молекулярной массы представляют собой силиконовые каучуки. Полимеры с высокомолекулярной структурой с поперечными связями представляют собой силиконовые смолы, которые и могут быть использованы в качестве связующего красок.

Структура смол может быть представлена следующим образом:



Органические группы у атомов кремния придают полимерам гибкость, способствуют растворимости в органических растворителях, водоотталкивающую способность.

В зависимости от отношения R/Si , т.е. от количества органических радикалов, приходящих на один атом кремния, изменяются свойства полимеров (текучесть, растворимость). При понижении R/Si с 2,0 до 1,0 полимеры постепенно становятся менее текучими и менее растворимыми. При $\text{R}/\text{Si} = 1$ получаются хрупкие и нерастворимые полимеры. Для большинства силиконовых смол, выпускаемых промышленностью, отношение R/Si находится в пределах 1,6-1,2.

Связь кремния с кислородом основной цепи и углеродом радикала отличается высокой устойчивостью к окислению, превышающей устойчивость к окислению связи углерод-углерод, которая является основной для большинства органических полимеров. Поэтому кремнийорганические полимеры отличаются более высокой термостойкостью, чем органические полимеры.

При термоокислительной деструкции полимеров вначале происходит окисление органических радикалов. Температура начала окисления зависит от типа радикала. Наиболее термостойкие полимеры, содержащие фенильные и метильные радикалы, - метилфенилсилоксаны.

После окисления и отщепления радикала на их месте возникает дополнительная кремний-кислородная связь, соединяющая поперечным мостиком цепи молекул. В результате этого процесса создается жесткий кремнийкислородный каркас, уменьшающий скорость разрушения покрытия при высоких температурах.

Наибольшее распространение в качестве связующего красок в литейных цехах получил этилсиликат – одно из первых кремнийорганических соединений. Этилсиликат представляет собой смесь эфира ортокремниевой кислоты $(C_2H_5O)_4Si$ с полисиликатами. Связующие свойства этилсиликата проявляются при его гидролизе вследствие выделения коллоидного раствора SiO_2 , переходящего при нагреве (сушке) в гель, склеивающий отдельные частички наполнителя. В краски вводят гидролизованные растворы этилсиликата с содержанием до 25% кремнезема.

Из органоминеральных смол наибольшее применение для изготовления противопопригарных красок нашли такие кремнийорганические смолы, как К-9, КМ-9К, КО-88, лак ВК1 и др. При выборе кремнийорганической смолы необходимо учитывать способность ее растворяться в применяемом растворителе, а также температуру и длительность высыхания.

Растворители противопопригарных покрытий предназначены для создания дисперсной среды, в зависимости от вида которой все краски подразделяют на водные (требующие подсушки) и самовысыхающие. Соответственно, дисперсной средой для водных красок является вода, а для самовысыхающих – органические растворители. Выбор того или иного растворителя осуществляется в зависимости от типа связующего противопопригарного покрытия, условий отверждения, метода нанесения покрытия на поверхность формы или стержня. Совершенно естественно, что в водных противопопригарных покрытиях в качестве растворителя используется техническая вода.

В последние годы в практике литейных цехов все большее применение получили технологии изготовления стержней и форм из самоотвердеющих смесей, покрытие поверхности которых осуществляется самовысыхающими противопопригарными красками, при выборе растворителя которых учитывают такие характеристики, как скорость испарения, токсичность и, конечно же, стоимость. Практика показала, что для самовысыхающих противопопригарных покрытий наиболее эффективными являются растворители, время испарения 1 см³ которых при 200 С составляет 2400-400 с.

По показателю токсичности многие растворители (например, бензол, дихлорэтан, ксилол) являются неприемлемыми для использования в литейном производстве.

Наиболее широкое применение в качестве растворителей противопопригарных красок нашли органические соединения таких классов, как кетоны, бензины, спирты и некоторые другие углеводороды.

Кетоны – класс органических соединений, содержащих карбонильную (CO) группу, связанную с двумя углеводородными радикалами R–CO–R'. Различают симметричные кетоны с оди-

наковым R и несимметричные R и R'.

Низшие алифатические кетоны – подвижные бесцветные жидкости с приятным запахом, смешивающиеся с водой. С повышением молекулярной массы растворимость кетона в воде уменьшается. Все кетоны растворяются в органических растворителях.

Наиболее применим в литейном производстве ацетон (диметилкетон) – простейший кетон (CH_3COCH_3), представляющий собой бесцветную жидкость, смешивающуюся с водой. Ацетон применяется в качестве растворителя многих органических веществ – нитро- и ацетил-целлюлозы и ацетилен. Ввиду малой токсичности (ПДК составляет 200 мг/м³) ацетон применяют как растворитель в пищевой и фармацевтической промышленности. Скорость испарения ацетона – 800-900 с.

Бензины – низкокипящие фракции прямой перегонки нефти, смесь углеводородов различного строения. Содержание ароматических (токсичных) углеводородов ограничивается 3%, что делает этот материал экологически применимым.

Бензин «калоша» выпускается марок Бр-1 и Бр-2. Они являются наименее токсичными растворителями из всех разновидностей бензинов, отличаются высокой скоростью испарения. Несмотря на то, что бензины не являются универсальными растворителями, они считаются наиболее пригодными для изготовления самотвердеющих противопожарных покрытий. Скорость испарения бензина «калоша» не превышает 1800 с.

Уайт-спирит (бензин-растворитель) – смесь жидких углеводородов, выкипающая в пределах 165-2000 С, с содержанием ароматических углеводородов не более 16%. Уайт-спирит получают прямой перегонкой нефти, применяют в качестве растворителя противопожарных красок, не требующих высокой скорости отверждения, так как он испаряется при 200 С в течение 5-6 часов.

Из класса углеводородов наиболее часто в качестве растворителя применяют толуол (метилбензол) – ароматический углеводород ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$). Это – бесцветная подвижная горючая жидкость. В промышленности толуол выделяют ректификацией из каменноугольной смолы. Он хорошо смешивается с углеводородами, галогенами, эфирами, ацетоном, этанолом. Нерастворим в воде. Толуол служит растворителем в производстве некоторых пластмасс, смол, лаков, типографских красок. Используется как сырье в резиновой промышленности. Толуол обладает слабым наркотическим действием, вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей при концентрации более 0,75 мг/л при воздействии его в течение 8 часов. Достаточно часто в составах самовысыхающих противопожарных красок используют различные спирты (алкоголи) – это класс органических соединений, производных углеводородов, содержащих одну или несколько гидроксильных групп –ОН в молекуле.

Метиловый спирт (метанол, карбинол, древесный спирт) – простейший алифатический спирт CH_3OH - бесцветная легкоподвижная жидкость. Основным методом получения метилового спирта – синтез из водорода и окиси углерода. Сырьем для его получения являются коксовые и другие углеводородосодержащие газы, из которых получают $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$. Скорость испарения метилового спирта не превышает 3000-3600 с.

Этиловый спирт (этанол, метилкарбинол, винный спирт) – важнейший представитель предельных одноатомных спиртов C_2H_5OH - бесцветная, легкоподвижная жидкость со жгучим вкусом и с характерным запахом. Этиловый спирт хорошо смешивается с водой, спиртами, эфиром, глицерином, бензином, горит бесцветным пламенем.

Этиловый спирт может быть получен брожением пищевого сырья (зерна, картофеля и др.), а также отходов сахарного производства – меляссы (патоки), гидролизом растительных материалов, переработкой сульфитного щелока, гидратацией этилена. Наибольшее значение имеет получение этилового спирта гидратацией этилена и сбраживанием сельскохозяйственного сырья и продуктов его переработки. Этиловый спирт широко применяют в различных областях народного хозяйства, в том числе и в качестве растворителя для смол. Отличается хорошими экологическими показателями, а также скоростью испарения, не уступающей этому показателю метилового спирта.

Практически такими же свойствами обладает и пропиловый, изопропиловый спирты (пропанол, пропанол-2, изопропанол) – бесцветные жидкости с характерным запахом $CH_3CH_2CH_2OH$. Смешиваются с водой и органическими растворителями во всех отношениях. Изопропиловый спирт обладает большим наркотическим действием, чем этиловый: токсичность превышает в 2 раза. Применяется для получения ацетона и в качестве растворителя многих эфирных масел, некоторых синтетических смол. Кроме указанных спиртов в качестве растворителей нашли широкое применение также изобутиловые спирты, которые эффективно растворяют различные лаки, используемые в составах красок.

Из класса эфиров наиболее часто применяют этилацетат и бутилацетат.

Этилацетат (укусноэтиловый эфир) – сложный эфир $CH_3COOC_2H_5$ - бесцветная легколетучая жидкость с приятным фруктовым запахом. Этилацетат получают в основном этерификацией уксусной кислоты этанолом в присутствии серной кислоты. Он плохо растворим в воде. Пары этилацетата умеренно раздражают слизистую оболочку и могут вызвать дерматиты и экземы. Предельно допустимая концентрация паров в воздухе 0,2 мг/л.

Этилацетат применяют как растворитель для нитроцеллюлозы, целлюлоида, алкидных, виңиловых, поливинилацетатных смол, хлоркаучука и др.; в смеси со спиртом – для растворения ацетилцеллюлозы. Скорость испарения не превышает 1800 с-1.

Бутилацетат (эфиры бутилового спирта) – бесцветная жидкость с характерным эфирным запахом $CH_3(CH_2)_3COOCH_3$. Почти нерастворим в воде, хорошо – в органических растворителях. Получают эфиры нагреванием бутилового спирта и уксусной кислоты. Бутилацетат растворяет нитроцеллюлозу, гифталевые и полиэфирные смолы, хлоркаучук. Смеси паров бутилацетата с воздухом взрывоопасны. По скорости испарения этот эфир почти в два раза уступает этилацетату.

Кроме вышеприведенных органических растворителей в практике литейного производства нашли применение и другие материалы, которые представляют собой либо индивидуально синтезированные для этих целей вещества, либо смеси, например, ароматических углеводородов, кетон, спиртов и эфиров. При этом, создавая новый растворитель, всегда необходимо помнить о

технологической возможности его применения с тем или иным связующим материалом краски, скорости испарения, токсичности, доступности и стоимости. Только с учетом этих факторов можно по-настоящему создать эффективную противопопригарную краску.

С целью равномерного распределения наполнителя в растворителе и повышения седиментационной устойчивости в состав противопопригарных красок в обязательном порядке вводятся стабилизаторы – материалы, способные образовывать пространственную структуру в дисперсионной среде. При этом седиментационноустойчивые системы отличаются тем, что на частицах наполнителя формируются адсорбционные оболочки из молекул дисперсионной среды, которые взаимодействуя с пространственной структурой, образованной стабилизатором, обеспечивают высокую устойчивость краски против расслаивания.

Наиболее часто в водных красках в качестве стабилизатора используют активированную бентонитовую глину, имеющую коллоидальность не менее 90%. Следует отметить, что бентонит является эффективным в случае использования наполнителей с небольшой плотностью (например, углеродистых). Применение же минеральных наполнителей, например, циркона, имеющих высокую плотность, делает использование бентонита в качестве стабилизатора малоэффективным.

В этом случае для повышения седиментационной устойчивости следует применять высокомолекулярные вещества, которые, образуя стабильные плотные структурированные растворы, позволяют предотвращать расслоение краски и оседание наполнителя в течение длительного отрезка времени. Наиболее эффективными высокомолекулярными стабилизаторами водных красок являются:

карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) – эфир целлюлозы $[C_2H_7O_2(OH)_3-x(CH_2COONa)_x]_n$ – мелкозернистый или порошкообразный продукт белого или кремового цвета, легко растворяющийся в воде (стабилизаторами могут быть также другие эфиры целлюлозы, например, оксиэтилцеллюлоза, оксипропиленцеллюлоза);

полиакриламид – высокомолекулярный продукт полимеризации акриламида, представляет собой очень вязкую студенообразную массу желтовато-зеленого цвета;

альгинат натрия $[C_6H_5O_2(OH)_2OONa]_n$ – природный полимер, содержащийся в морских водорослях. Хорошо растворим в воде;

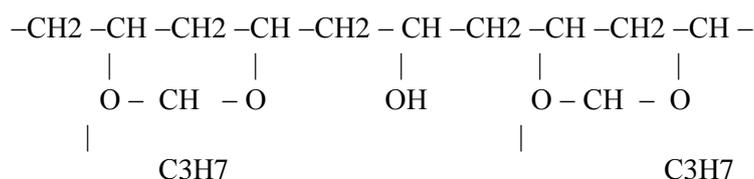
поливиниловый спирт $(CH_2CHOH)_n$ – полимер, имеющий линейное строение, способный растворяться в воде и образовывать студнеобразные системы, повышающие устойчивость водных противопопригарных красок;

полимер К-4, получающийся омылением полиакрилонитрила и выпускающийся в виде пасты 12-14%-ной концентрации, которая добавляется в состав противопопригарной краски для повышения ее стабильности.

Для неводных быстросохнущих красок в зависимости от применяемого в них растворителя также используют различные набухающие добавки. Для спиртовых красок наиболее эффективной добавкой является поливинилбутиральная смола, она же является связующим компонентом краски. Для противопопригарных покрытий на основе ацетона наилучшей набухающей добавкой являет-

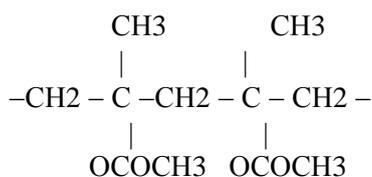
ся полиметилметакрилат (органическое стекло). Для бензиновых красок наилучшей добавкой для улучшения седиментационной устойчивости являются различные каучуки. К ним относятся полиизобутилен П-20, П-200, бутиловый каучук и термостойкий синтетический каучук СКТ. Кроме того, в бензиновых покрытиях хорошие результаты получены с применением в качестве стабилизатора клея 45-08 (раствор резиновой смеси 45-08 в бензине «калоша»). Содержание резины в составе клея должно быть 19-21%.

Поливинилбутираль (ПВБ) получают гидролизом поливинилацетата в поливиниловом спирте с последующей конденсацией с масляным альдегидом. Структурная формула ПВБ:



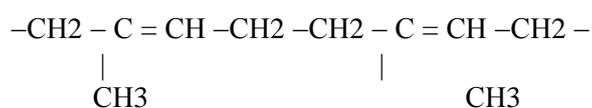
Бутиральная группа обеспечивает средство ПВБ к ароматическим углеводородам, а гидроксильная – к полярным растворителям. В связи с этим ПВБ хорошо растворяется в спиртовых противопригарных красках.

Полиметилметакрилат (органическое стекло) – метиловый эфир метакриловой кислоты, имеющий следующее строение:



Наличие боковой неполярной группы (–CH₃) придает полиметилметакрилату способность растворяться в неполярных (ацетоны) или малополярных (кетоны) растворителях.

Каучук, как уже указывалось, используют в качестве стабилизатора бензиновых красок. При этом, в основном, применяют синтетический каучук, получаемый полимеризацией бутадиена, изобутилена, изопрена или стирола. Структурная формула полиизопренового каучука:



Вследствие наличия боковой неполярной группы (–CH₃) каучук хорошо растворим в бензине и бензоле.

Кроме указанных стабилизаторов в составах противопригарных красок могут применяться и другие материалы (например, протеин, канифоль, поливинилацетат и др.), запатентованные для каждого конкретного состава краски, но не нашедшие столь широкого применения, как все вышеуказанные стабилизаторы.

5.7. Специальные добавки противопригарных красок

Для придания противопригарным краскам технологически необходимых свойств в их состав вводятся специальные добавки. В первую очередь к ним относятся материалы, предотвращающие протекание микробиологических процессов в водных красках в период их длительного хранения. В качестве такой добавки-антисептика обычно используют формалин, представляющий

собой водный раствор 40% формальдегида, 6-15% метилового спирта и 0,02-0,04% муравьиной кислоты. Хорошая консервация водных красок обеспечивается также и при использовании 0,15-0,2% сернокислой меди (медного купороса) или 0,5-1,0% борной кислоты.

Для улучшения смачиваемости наполнителя и материала формы жидкой фазой краски в ее состав рекомендуется вводить различные поверхностно-активные вещества (ПАВ). В водных покрытиях обычно используют анионные ПАВ: сульфолон, технические лигносульфонаты и др., в самовысыхающих – катионные ПАВ: катанин, алкамон ДС и др.

Кроме указанных добавок известно использование в составах красок и других материалов, обеспечивающих придание покрытиям специальных технологических свойств, способствующих повышению эффективности действия противопопригарной краски. Так, углеродосодержащие добавки при заливке металла создают в полости формы восстановительную газовую атмосферу. Образующиеся в результате взаимодействия углерода с кислородом воздуха восстановительные газы препятствуют окислению металла и образованию легкоплавких силикатов железа. Некоторые углеродосодержащие материалы в процессе термодеструкции выделяют пиролитический углерод, который осаждается на поверхности отливки и в контактной зоне формы. Плотная пленка пироуглерода защищает поверхность металла от окисления газами атмосферы формы, предотвращает или тормозит химическое взаимодействие минерального покрытия с отливкой, не смачивается жидким металлом.

Одним из таких материалов является кероген непылящий, представляющий собой концентрат органического вещества горючего сланца Прибалтийского месторождения, смешанный с мягчителем – нефтяным маслом ПН-6. Кероген непылящий (ТУ 38.10940-75) – порошкообразный однородный продукт коричневого цвета, плотностью 1350 кг/м³, содержание масла ПН-6 (10±2)%, содержание органического вещества (70±2)%. Наибольший эффект при изготовлении чугунных отливок добавка керогена дает в составах покрытий на основе безуглеродных и комплексных наполнителей (тальк, пирофиллит, шунгит и др.), при этом появляется возможность изготовления более крупных и толстостенных отливок с качественной, без пригара, поверхностью.

Аналогичное действие, но с несколько меньшим эффектом оказывает на предотвращение пригара порошок горючего сланца Прибалтийского месторождения, содержащий 25-30% органического вещества и 70-75% минеральных составляющих.

В настоящее время в достаточно больших объемах производятся гранулированные покрытия вместо пастообразных. В составы таких покрытий вводятся следующие специальные добавки:

техническая соль на основе отходов галургического производства хлорида калия Солигорского калийного комбината (хлорид натрия – 92-96%, хлорид калия 0,8-3,5%, нерастворимый остаток 0,4-2,5%), способствующая упрочнению гранул, улучшению их растворения в воде, а также повышению прочности и улучшению кроющей способности красок;

анионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) – РАС, КЧНР и другие, значительно ускоряющие растворение гранул за счет снижения поверхностного натяжения растворителя, а также улучшающие кроющую и проникающую способность красок;

щелочной сток производства капролактама – побочный продукт Гродненского МП «Азот» (натриевые соли органических моно- и дикарбоновых кислот – 12-16%, свободный едкий натр – 1,5-2,0, водорастворимые смолы – 8-12%, вода – остальное), улучшающий растворимость гранул в воде и кроющую способность краски.

5.8. Составы противопопригарных покрытий

Водные противопопригарные покрытия поставляются в литейные цеха в виде порошкообразных композиций, содержащих все необходимые компоненты (наполнитель, связующее, суспензирующее вещество, технологические добавки). Для получения готовых к употреблению покрытий эти порошки разводятся в воде до нужной консистенции. В табл.5.4 представлены марки и нормируемые свойства противопопригарных покрытий [21].

Таблица 5.4

Противопригарные покрытия (ПП) для песчаный стержней и форм

Марки покрытий (ТУ)	Влажность порошка, %, не более	Свойства разведенных ПП			
		Плотность, кг/м ³	Вязкость условная, с, не более	Седиментационная устойчивость, %, не менее	Прочность слоя ПП к истиранию, кг/мм, не менее
ГС 1М (ТУ 2.043.0224659.007-91)	9,0	1300-1320	25	98	2,0
КГС-1 (ТУ 2.043.0224656.045-93)	4,0	1380-1430	18	97	-"-
ДСК-1 (ТУ 2.043.00224656.070-97)	-"-	1670-1680	25	93	1,5
ЭС-1 (ТУ 2.043-1132-85)	2,0	1810-1910	22	97	-"-
ЭКС-1 (ТУ 2.043.00224656.038-93)	-"-	1940-1980	25	-"-	2,0
ТС-1М (ТУ 2.043.00224656.042-93)	9,0	1460-1520	-"-	-"-	-"-
ТГС-1М (ТУ 2.043.00224656.042-93)	-"-	1340-1380	-"-	98	-"-

Примечание: Приведены заданные в ТУ значения плотности, которые должны иметь суспензии противопопригарных покрытий после разведения порошков для проведения испытаний.

В табл.5.5 приведена рекомендуемая область применения покрытий, где 1 – мелкие, 2 – тонкостенные, 3 – средние, 4 – крупные отливки.

Таблица 5.5

Области применения покрытий

Марка ПП	Наполнитель ПП	Чугунные отливки			Стальные отливки			Отливки из цветных сплавов
		1,2,3	3	3,4	1,3,4 углеродистая	1,3	3,4	
						углеродистая и легированная		
ГС-1М	графит	++	++	++	-	-	-	++
КГС-1	Кварц,графит	++	+	-	-	-	-	-
ДСК-1	Дистен-силлиманит	-	(+)	(+)	++	++	+	-
ЭС-1, ЭКС-1	Электрокорунд	-	(+)	(+)	++	++	++	-
ТС-1М	Тальк	++	+	+	-	-	-	++
ТГС-1М	Тальг, графит	++	++	+	-	-	-	++

Примечание: «+++» - предпочтительное использование; «+» - возможное применение; «(+)-» - следует использовать в сочетании с противопопригарным покрытием.

В табл.5.6 в качестве примера приведены составы некоторых марок противопопригарных покрытий.

Таблица 5.6

Составы противопопригарных покрытий

Компонент	Массовая доля в покрытии, %			
	ГС-1М	КГС-1	ТС-1М	ДСК-1
Графит:				
скрытокристаллический	89,0-90,0	62,0-64,0	-	
кристаллический	3,0-3,5	-	-	
Кварц молотый	-	27,9-29,4	-	
Тальк молотый	-	-	92,0-93,0	
Дистен-силлиманит	-	-	-	93,5-94,2
Глина бентонитовая	3,0-3,2	3,4-3,6	3,0-3,2	1,9-2,2
Связующее ДП	-	-	2,5-3,0	-
Крахмалит	1,0-1,2	1,3-1,4	1,5-1,8	-
Лигносульфат	3,0-3,2	3,4-3,6	-	3,15-3,60
ПАВ	-	-	-	0,65-0,70

Разводят водные противопопригарные покрытия в лопастных краскомешалках. Наилучшую степень однородности суспензий и сокращение длительности перемешивания обеспечивают мешалки с отражающими перегородками и частотой вращения рабочего вала 120-200 мин-1, где

происходит радиально осевое течение и перемещение массы по всему объему реактора. Отсутствие перегородок приводит к завихрению содержимого реактора и формированию воронки, что существенно снижает эффективность процесса. Кроме того, суспензия может насыщаться воздухом и образовываться пена. Рекомендуется использовать краскомешалки со следующими соотношениями основных геометрических параметров: $H/D - 1,0-1,3$; $D/d - 1,6-3,0$; $d/h_2 - 1,0-6,0$; $H/h_1 - 1,2-1,4$; $D/b_1 - 10,0-12,0$; $b_1/b_2 - 5,0-8,0$, где H – высота рабочего объема реактора; D - внутренний диаметр реактора; d - диаметр окружности, описываемый концами лопастей при вращении; h_2 - расстояние от дна реактора до лопастей; b_1 и h_1 - ширина и высота отражающей перегородки; b_2 - величина зазора между стенкой реактора и окружающей перегородкой. Угол наклона кромки лопастей должен составлять 30-45°. При разведении покрытий в мешалку сначала заливают воду (60-70% от ее оптимального содержания), а затем при включенном смесителе отдельными порциями (в 2-3 приема) загружают порошкообразный концентрат. Затем эту массу перемешивают в течение 30-60 мин, добавляют воду до необходимой плотности и продолжают перемешивание 40-60 мин. Однородность полученной суспензии оценивают путем ее нанесения на стеклянную пластину. На пластине не должны присутствовать выступающие над слоем частицы, при их наличии перемешивание продолжают.

В отличие от водных самовысыхающие противопожарные покрытия (СПП) не требуют подсушки, что особенно важно при нанесении их на поверхность холоднотвердеющих стержней.

В табл.5.7 приведены составы некоторых самовысыхающих красок для стального и чугунного литья, где в качестве связующего и стабилизатора использованы нитролаки 624 и 68, представляющие собой растворы нитроцеллюлозы в органических растворителях типа 646, 647 [20].

Таблица 5.7

Состав (%) и плотность самовысыхающих красок с нитролаками

№ по пор.	Скрытокристаллический графит	Кристаллический графит	Циркон	Древесный лек	Нитролак 624	Нитролак 68	Растворитель 646	Этиловый спирт	Уайт-спирит	Плотность красок, кг/м ³
Для чугунного литья:										
1	37	13	-	-	-	37	-	-	13	1250-1300
2	30	12	-	-	-	41	17	-	-	1250-1280
3	45	5	-	5,5	-	-	-	44,5	-	1250-1280
Для										

сталь-ного литья:										
4	-	-	53	-	10	-	37	-	-	1800-1900

Недостатком этих красок является их низкая термостойкость и повышенная токсичность. Практически лишены этих недостатков промышленно выпускаемые, разработанные НИИлитмашем, самовысыхющие противопожарные покрытия на основе специального лака (Форлак-4А и Форлак-5А), который представляет собой раствор модифицированного высокополимерного связующего в органическом растворителе антипожарных красок (АПК), состоящий из этилового спирта, ацетона и бензина- растворителя [21].

Лак совместим с известными противопожарными наполнителями. При этом для получения стабильной дисперсной системы не требуется суспензирующий компонент, так как полимерная составляющая лака обладает стабилизирующими свойствами. Форлак-4А применяют с наполнителями меньшей плотности (например с графитом), а Форлак-5А – с наполнителями большей плотности (например с дистен-силлиманитом). На основе лака и разных наполнителей выпускают СПП в виде готовых к употреблению суспензий. При приготовлении СПП на основе лака в условиях литейного цеха лак смешивают с наполнителем в таком соотношении, чтобы получить технологически требуемую плотность и вязкость. В табл.5.8 приведены нормируемые свойства стандартных СПП на основе Форлаков-4А и 5А, а в табл.5.9 – рекомендации по их применению.

Таблица 5.8

Свойства СПП

Свойства покрытий	ПГС-1А	ПДС-1А	ПТС-1А
Вязкость условная (по ВЗ-246, сопло Ø 4 мм), с, покрытия плотностью, кг/м ³ :			
1050-1100	22-26	-	-
1280-1320	-	28-32	-
1220-1250	-	-	26-30
Седиментационная устойчивость, %, не менее	96	94	96
Время высыхания, мин, не более	60	60	60
Внешний вид отвержденного слоя покрытия	Ровный слой без включений		
Прочность слоя к истиранию, кг/мм, не менее	2,5		

Таблица 5.9

Рекомендации по применению СПП (табл.5.8) в зависимости от вида сплава

Марка покры-	Наполнитель	Чугунные от-	Стальные от-	Отливки из цвет-
--------------	-------------	--------------	--------------	------------------

тия		ливки	ливки	ных сплавов
ПГС-1А	Графит	+	-	+
ПДС-1А	Дистен-силлиманит	(+)	+	-
ПТС-1А	Тальк	+	-	-

Примечание: (+) следует использовать в сочетании с СПП на основе графита.

Лак и самовысыхающие покрытия являются легковоспламеняющимися системами, что обусловлено наличием в их составах растворителя АПК, поэтому при их применении необходимо руководствоваться противопожарными правилами и нормами, принятыми при работе с огнеупорными и взрывоопасными растворителями. Используемое оборудование (краскомешалка, средства для нанесения ПП и др.) должно быть герметичным и во взрывобезопасном исполнении. Характеристики горючести компонентов растворителя АПК приведены в табл.5.10.

Таблица 5.10

Характеристики растворителя АПК

Компоненты	Состав, %	Токсикологические характеристики		Характеристики горючести и пожароопасности			
		ПДК, мг/м ³	Класс опасности	Температура вспышки, 0С	Температура самовоспламенения, 0С	Предел взрываемости паров в воздухе, %	
						нижний	верхний
Спирт этиловый	66,0	1000		13	404	3,6	19,0
Ацетон	22,0	200		-18	465	2,2	13,0
Бензин-растворитель (нефрас)	12,0	100		-17	270	1,1	5,4

5.9. Улучшение качества противопожарных красок

Повышение качества противопожарных покрытий обеспечивает также введение в состав красок новых материалов, например, галопелитового (глинисто-карбонатно-солевого) шлама, который представляет собой отход производства калийных удобрений, образующийся в результате механического обесшламливания сильвинитовой руды. Химический состав и массовая доля, %: глинистые минералы (в основном гидрослюда и монтмориллонит) – 60-70, легко растворимые в воде хлориды натрия и калия – 30-40 (KCl - 5-10, NaCl - 25-30). По гранулометрическому составу галопелитовый шлам представляет собой полидисперсный материал, преобладающая часть которого (75-90%) находится в виде частиц размером меньше 10 мкм. Ежегодно только в производственном объединении «Белорускалий» образуется более 1 млн. т указанного шлама, который хранится на поверхности почвы в специальных прудах (отстойниках) и представляет собой водную суспензию вышеуказанных минералов в воде плотностью 1450-1550 кг/м³.

Сочетание в галопелитовом шламе глинистых минералов и солей дает возможность улуч-

шить кроющую способность, повысить прочность сцепления красочного слоя с поверхностью форм. Составы и свойства противопопригарных красок приведены в табл.5.11 и 5.12.

Таблица 5.11

Составы противопопригарных красок

Компонент	Массовая доля в составе краски, %				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Углеродосодержащий огнеупор-ный наполнитель (шунгит, графит)	58,0	58,0	58,0	58,0	58,0
Лигносульфонат	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Галопелитовый шлам	1,5	3,5	5,5	7,5	9,5
Вода	35,0	33,0	31,0	29,0	27,0

Таблица 5.12

Свойства противопопригарных красок

Показатель	Краска				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Прочность красочного слоя, кг/мм	2,1-2,3	2,3-2,5	2,4-2,5	2,4-2,7	2,4-2,6
Прочность сцепления с формой, кг/см ²	0,08-0,11	0,28-0,32	0,37-0,40	0,44-0,47	0,38-0,40
Глубина проникновения краски в форму, мм	0,26-0,28	0,24-0,26	0,22-0,24	0,21-0,23	0,15-0,20
Седиментационная устойчивость, %	97-98	97-98	97-98	98-99	98-99

Противопригарную краску готовят следующим образом. В краскомешалку заливают СДБ, воду и галопелитовый шлам и перемешивают в течение 2-3 мин, после чего загружают огнеупорный наполнитель и продолжают процесс перемешивания 4-5 мин до получения однородной суспензии плотностью 1350-1450 кг/м³. Сушку окрашенных форм или стержней производят 30-35 мин при температуре 200-2500 С. Разработанная краска значительно экономичнее стандартной краски ГС-1М, так как в ее составе отсутствуют дорогостоящие и дефицитные материалы (например, вместо бентонитовой глины используется дешевый галопелитовый шлам).

Еще один эффективный способ увеличения прочности противопопригарного покрытия и улучшения его сцепления с формой – добавление в краску отходов флотационного обогащения силвинитовых руд, содержащих в основном хлориды щелочно-земельных металлов. В частности, введение их в стандартную краску (например, ГС-1М) в количестве 27-38% от массы твердых продуктов позволяет в 2-3 повысить прочность покрытия и в 1,5-2,0 раза прочность сцепления краски с поверхностью жидкостекольного стержня, что положительно сказывается на улучшении качества поверхности чугунных отливок. Использование в составе краски углеродосодержащих компонентов, способных при термодеструкции выделять пироуглерод, позволяет существенно повысить противопопригарные свойства покрытия. В качестве таких добавок весьма эффективно ис-

пользование экстрактов селективной очистки масляных дистиллятов нефти 2-5%, имеющих следующий состав (массовая доля, %): парафино-нефтяные углеводороды 8-13; смола 2-3; ароматические углеводороды 84-90. В процессе приготовления противопригарной краски экстракт перемешивают в течение 240-300 с в высокоскоростной мешалке с лигносульфонатом до получения раствора светло-коричневого цвета. Затем в мешалку последовательно загружают наполнитель краски, бентонит и воду и продолжают перемешивание до получения однородной суспензии плотностью 1350-1380 кг/м³. Полученная краска наносится на поверхность формы или стержня пульверизатором, кистью или окунанием, после чего красочный слой подсушивается при температуре 180-2200 С в течение 20-30 мин. Использование такого покрытия позволяет получать чугунные отливки массой до 2 т с толщиной стенок до 50 мм, практически свободные от пригара. При увеличении толщины стенок отливок сверх 50 мм целесообразно применять противопригарные покрытия, содержащие в качестве огнеупорного наполнителя шунгитсодержащий сланец в сочетании с углеродсодержащей добавкой. В качестве углеродсодержащей добавки краска может включать, например, отходы переработки сланцевых смол следующего состава (масс.доля, %): смола 72, зола 14, вода 14, способных при термодеструкции выделять до 35% пироуглерода. Такая краска применяется для получения толстостенных чугунных отливок без пригара с шероховатостью поверхности до 105 мкм.

Весьма эффективно в состав противопригарной краски (для устранения на поверхности отливок брака по просечкам) вводить отход химического производства – колчеданный огарок, содержащий (масс. доля, %): железо 51,9-52,4; кальций 1,77-1,86; магний 0,31-0,42; медь 0,35-0,60; силициум 11,9-12,6; олово 0,009-0,012; сульфаты 0,87-0,95; сульфиды 0,578-0,63; серу 0,0014-0,0020; кислород – остальное. Наличие в нем оксидов указанных металлов оказывает положительное влияние на спекаемость под действием заливаемого в форму расплава компонентов красочного слоя и образование однородной малодеформируемой корки из алюмоферритов, фаялита и т.п. Это существенно повышает эрозионную стойкость красочного слоя, следствием чего является ликвидация на поверхности чугунных отливок (типа корпуса гидроусилителя) пригара (просечки).

Перспективным способом улучшения свойств противопригарных красок следует признать способ, по которому приготовленная краска подвергается импульсной обработке электрическими разрядами. При этом для достижения максимального эффекта обработку необходимо осуществлять 500-1000 разрядами; энергия каждого из них (0,5-5,0)10³ Дж на 1 кг краски плотностью 1350-1450 кг/м³. Обработка водной краски электрическими разрядами приводит к значительному увеличению степени дисперсности наполнителя и бентонита, что способствует их активации. В результате повышаются седиментационная устойчивость краски и прочность красочного слоя, а также улучшаются его противопригарные свойства. Это дает возможность получать массивные чугунные и стальные отливки практически без пригара с шероховатостью поверхности, не превышающей 100 мкм. Аналогичные результаты дает и ультразвуковая обработка красок перед их нанесением на поверхность формы или стержня

5.10. Методы нанесения противопригарных покрытий на поверхность

стержня и формы

Традиционными методами нанесения покрытий являются окраска кистью и пневматическим распылением. Однако в условиях массового производства отливок эти методы не являются эффективными, в первую очередь, с точки зрения производительности и качества. В этом случае наиболее эффективной является технология нанесения покрытия окунанием.

На формы и стержни для получения тонкостенных отливок массой до 500 кг краску наносят одним слоем: при изготовлении отливок большей массы следует применять двухразовую окраску, при этом для 1-го слоя используют покрытия более низкой плотности, чем для 2-го слоя.

Окраску распылением осуществляют распылителями различных конструкций. Для покрытий вязкостью менее 15 с можно использовать аппараты безвоздушного распыления, сокращающие до 25% потерь материала на туманообразование. Для окраски небольших стержней окунанием целесообразно использовать покрытия вязкостью 14-15 с, которые, обладая тиксотропными свойствами, обеспечивают формирование равномерного слоя. При окунании, во избежание переувлажнения, стержни выдерживают в суспензии не более 5 с.

Тепловую сушку противопопригарных покрытий проводят при температуре, не вызывающей деструкцию связующего, поэтому рекомендуемая температура сушки 150-2500 С. Для повышения эффективности сушки и предотвращения возможного перегрева покрытия сушильные камеры необходимо оборудовать вентиляционными установками (вытяжной и рециркуляционной).

Самовысыхающие покрытия наносятся на поверхность стержня такими же методами, что и водные. Однако, учитывая то, что самовысыхающие краски обладают, как правило, хорошей кроющей способностью их наносят с помощью кисти без опасности разрушения поверхности стержня. Но в условиях массового производства обычно применяют метод окунания, либо распыление с помощью аппаратов различных конструкций. При этом для ускорения отверждения красочного слоя окрашенные поверхности можно обдувать нагретым до 500 С воздушным потоком.

5.11. Основные свойства противопопригарных покрытий

Для достижения максимально высоких результатов по предотвращению пригара все покрытия, используемые для окраски форм и стержней, должны в обязательном порядке подвергаться контролю и соответствовать требованиям технических условий. Основные методы испытания красок для разовых и постоянных форм можно разделить на группы в соответствии с классификацией, представленной на рис.5.5 [18].

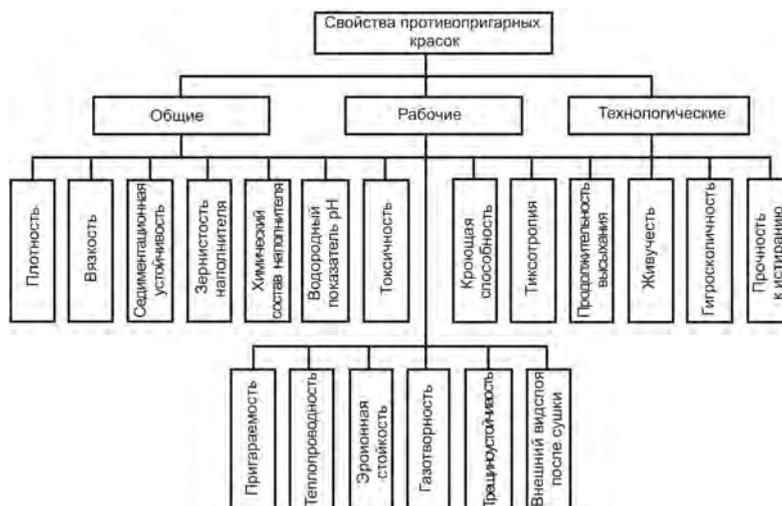


Рис. 5.5 Классификация свойств противопопригарных красок

Ниже приводятся описания и методика определения наиболее значительных с точки зрения качества свойств противопопригарных покрытий.

Плотность – показатель, косвенно характеризующий степень наполнения красочных суспензий твердой фазой, то есть объемную концентрацию наполнителя в системе. Пределом наименьшего значения плотности является способность покрытия создавать на стержнях и формах сплошной противопопригарный слой минимальной толщины. С ростом плотности повышаются вязкость и седиментационная устойчивость суспензии, ухудшается ее кроющая способность, увеличивается толщина слоя покрытия. Оптимальную плотность водных покрытий подбирают опытным путем с учетом специфики производства. Плотность контролируется двумя методами – взвешиванием или с помощью агрегатов.

Весовой метод является более точным и заключается в том, что зафиксированный объем противопопригарного покрытия взвешивается на аналитических весах с точностью до третьего знака. Плотность – отношение массы исследуемого покрытия к его объему. Ареометр или денсиметр (рис.5.6) представляет собой стеклянную трубку с расширением внизу, часть которого заполнена дробью или ртутью.

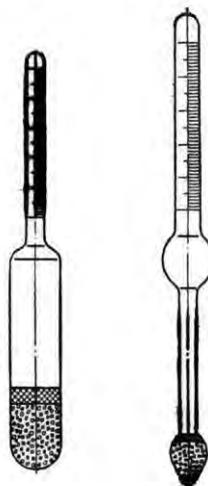


Рис. 5.6 Ареометры.

В верхней узкой части денсиметра помещена шкала с делениями. Сущность метода определения плотности основана на том, что, чем меньше плотность жидкости, тем глубже в нее погружается ареометр. Поэтому его верхняя часть шкалы соответствует меньшим значениям плотности и, соответственно, нижняя часть – большим. Для определения плотности испытуемая противопопригарная краска заливается в специальный цилиндр, в который осторожно опускают ареометр так, чтобы он не касался стенок сосуда. При этом плотность измеряется при температуре 20 ± 10 С.

Вязкость характеризует реологические свойства противопопригарных покрытий. Значимость ее для практических целей состоит в оценке прочности образующихся в системе пространственных структур и способности суспензии к деформированию в процессе окраски. От вязкости зависят кроющая способность краски, равномерность и толщина создаваемого защитного слоя. Особое место занимает тиксотропное покрытие марки КГС-1 (табл.5.6), структура которого разрушается при перемешивании и самопроизвольно восстанавливается с течением времени. Такое свойство обеспечивает уменьшение потеков при окраске и возможность нанесения покрытия более толстым слоем.

В литейном производстве принято контролировать условную вязкость (по ГОСТ 8420-74), измеряя продолжительность истечения определенного количества суспензии через калиброванное отверстие \varnothing 4 мм вискозиметра ВЗ-246. Следует учитывать, что при определении условной вязкости тиксотропных систем может произойти структурирование в вискозиметре с потерей подвижности материала. По этой причине противопопригарное покрытие марки КГС-1 контролируют при вязкости не более 18 с. При увеличении плотности суспензии, степени дисперсности и анизодиаметричности зерен наполнителя вязкость повышается. Например, при разведении порошков ТС-1М и ГС-1М из-за пластинчатой структуры талька вязкость суспензии на основе ТС-1М выше, чем ГС-1М.

Более высокая вязкость самовысыхающих покрытий по сравнению с водными обусловлена использованием в их составах высокополимеров.

Необходимо подчеркнуть, что плотность и вязкость – взаимосвязанные исходные эксплуатационные параметры, определяющие технологические свойства противопопригарных покрытий, поэтому необходим обязательный контроль этих показателей.

Седиментационная устойчивость характеризует скорость расслоения твердой и жидкой фаз суспензии и зависит от размера, формы зерен и удельной массы наполнителя, склонности системы к структурированию. Чем больше вязкость, тем меньше расслоение суспензии при ее выстаивании.

Седиментационная устойчивость оценивается по высоте образующегося с течением времени в суспензии осветленного слоя (ГОСТ 10772-78) при отстаивании ее калоритметрических цилиндрах объемом 50 см³ в течение 7 часов.

На практике при использовании этого способа седиментационную устойчивость красок определяют как отношение объема выделившейся из краски жидкости ко всему объему суспензии, вы-

раженное в процентах, при отстаивании ее в течение 1, 2, 7 и 24 ч.

При достаточно высокой седиментационной устойчивости красок отделения жидкости в первые часы отстаивания не наблюдается. Однако, поскольку наполнители красок представляют собой полидисперсные порошки, более крупные частицы оседают быстрее. В результате этого концентрация наполнителя в верхних слоях краски уменьшается, а в нижних слоях при – увеличивается. Поэтому лучше седиментационную устойчивость красок контролировать по изменению их плотности по высоте при отстаивании. Для этой цели применяют специальный прибор, схема которого показана на рис.5.7.

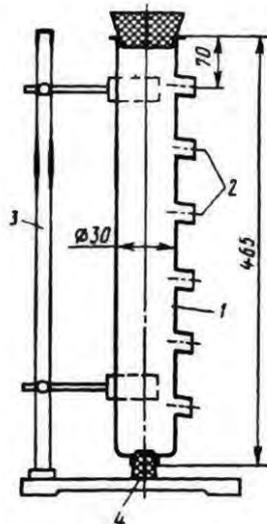


Рис. 5.7 Схема прибора для определения седиментационной устойчивости красок:

1- труба; 2- патрубki; 3- штатив; 4- пробка

Прибор представляет собой стеклянную трубку с расположенными по высоте патрубками для отбора краски. Нижнее отверстие служит для облегчения промывки трубы.

При определении седиментационной устойчивости в прибор заливают тщательно перемешанную краску. По истечении определенного времени производят отбор проб краски, начиная с верхнего патрубка, и определяют их плотность с помощью пикнометров. О степени расслоения краски судят по изменению ее плотности на 1 см высоты, отнесенному к величине исходной плотности краски. Эту величину называют коэффициентом расслоения K_p и определяют по формуле [22]:

$$K_p = \frac{\Delta\rho}{\rho_{исх} l} [1/cv], \quad (5.8)$$

где $\Delta\rho$ – разность плотностей двух слоев краски, г/см³; $\rho_{исх}$ – плотность краски в момент приготовления, г/см³; l – расстояние между патрубками, см.

Коэффициент K_p позволяет сравнивать седиментационную устойчивость красок различного состава.

Остальные из группы общих свойств (рис.5.5) контролируются только в случае производственной необходимости. Например, химический состав определяют в тех случаях, когда необхо-

можно определить причину низкой огнеупорности покрытия и, как следствие этого, его неэффективную противопопригарную работу. В тех случаях, когда в состав покрытия входят компоненты, способные ухудшить экономические показатели в цехе и за его пределами, необходимо осуществлять тщательный анализ предельно допустимых концентраций этих ингредиентов и не допускать их отклонения от установленных норм.

Технологические свойства противопопригарных покрытий, также как и общие, можно подразделить на основные, которые контролируются в обязательном порядке, и факультативные, контролируемые по мере технической необходимости. К основным технологическим свойствам, в первую очередь, относятся кроющая способность – способность краски равномерно распределяться на окрашиваемой поверхности и формировать устойчивые адгезионные контакты, образуя защитный слой требуемой толщины. Для обеспечения этого покрытие должно хорошо смачивать смесь, иметь достаточную подвижность при окраске и в то же время удерживаться на наклонных и вертикальных плоскостях.

Требования к кроющей способности обуславливают способ нанесения покрытия. Так, при окраске кистью необходимо, чтобы суспензия обладала текучестью и ложилась без больших усилий, а кисть не оставляла следов. При использовании распылителей суспензия должна быть слабоструктурированной и равномерно распределяться по площади отпечатка факела, не образуя наплывов. Эти свойства обеспечиваются при значениях плотности водных и самовысыхающих покрытий, указанных в ТУ. При использовании красок большей плотности увеличивается толщина покровного слоя и уменьшается глубина пропитки. При плотностях водных и самовысыхающих покрытий в соответствии с ТУ одноразовая окраска обеспечивает слой толщиной 300-500 мкм, а двухразовая – до 800 мкм.

Кроющую способность оценивают по внешнему виду стандартных цилиндрических образцов, изготовленных из цеховой смеси и окрашенных по заданной технологии. При этом толщину покровного слоя определяют микрометром (после отверждения) по разнице размеров образца до и после окраски. Глубину пропитки измеряют, используя бинокулярную лупу с окулярным микрометром.

Тиксотропия – это способность коллоидных растворов и высокоуглеродистых суспензий загустевать с течением времени при постоянной температуре и возвращаться в свое исходное состояние при механическом перемешивании или нагреве. Явление тиксотропии объясняется тем, что в коллоидном растворе или суспензии образуются легкоразрушаемые структуры, которые могут многократно механически разрушаться и восстанавливаться. Для анализа кинетики структурообразования дисперсных систем используют ротационные вискозиметры, с помощью которых можно изучать изменение величины предельного напряжения сдвига во времени, характеризующей тиксотропность противопопригарного покрытия.

Продолжительность высыхания – показатель длительности отверждения самовысыхающих покрытий при их естественном проявлении. Параметр контролируют стандартным методом по ГОСТ 19007-73. Сущность его заключается в следующем. Исследуемой краской окрашивают тор-

цы стандартных цилиндрических образцов. По истечении определенного времени на слой краски на два-три образца укладывают кружочки диаметром 26 мм из типографской бумаги марки А машинописной гладкости (по ГОСТ 9095-73), а на них резиновые диски диаметром 22 мм и толщиной 5 мм из резины твердостью 30-40 ед. по ГОСТ 263-75. На резиновые диски устанавливают гири массой 2 кг, создающие давление 0,5 кгс/см². После выдержки 60 с гирю и резиновый диск с образцов снимают, а затем снимают и бумажный кружок. Если бумажный кружок не прилипает к слою краски и не оставляет следа на площади нагрузки, то время от момента окрашивания до момента испытания считают длительностью высыхания слоя краски данной толщины. В противном случае через некоторое испытание повторяют на других двух-трех образцах и так до момента высыхания слоя краски.

Оптимальным принято время высыхания до «степени 3», то есть время после нанесения покрытия, по истечении которого бумага при снятии нагрузки не прилипает к слою.

Живучесть – это способность, в первую очередь, самовысыхающих красок сохранять свои первоначальные свойства в течение времени. Учитывая то, что в таких красках используются самые разнообразные растворители, их живучесть зависит, прежде всего, от герметичности тары, в которой хранится краска. Определяется живучесть путем испытания свойств покрытия во времени.

Прочность слоя противопригарного покрытия к истиранию характеризует как адгезию краски к наполнителю смеси, так и ее когезионную прочность. Учитывая то, что основной вид разрушения покрытия до заливки формы расплавом – истирание противопригарного покрытия в процессе кантовки стержней и сборки форм, для оценки прочности применяют метод (ГОСТ 10772-78), основанный на истирании покрытия, нанесенного на кварцевую пластину, кварцевым стеклом. Для этого используют приспособление (рис.5.8), состоящее из воронки 1 вискозиметра ВЗ-246 с комбинированным отверстием \varnothing 4 мм и подставки 3, на которой установлено под углом 45^о матовое стекло 2. Под ним помещена небольшая электрическая лампочка.

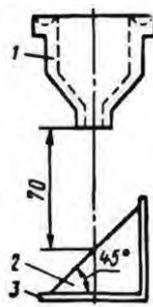


Рис. 5.8 Схема приспособления для определения прочности противопригарных покрытий на истирания.

Стеклянную пластинку с нанесенным покрытием кладут на матовое стекло покрытием вверх, так чтобы расстояние от выходного отверстия сопла вискозиметра до стеклянной пластинки было 70 мм. Через вискозиметр на пластинку с покрытием ссыпают песок фракции 02 до тех пор, пока покрытие на месте удара песка сотрется до стекла (диаметр прорыва 2-2,5 мм). Весь про-

шедший через вискозиметр песок высыпают из ящика, находящегося под поставкой, и взвешивают. Количество песка (в г), прошедшее на истирание покрытия, является мерой истираемости.

Испытывают две пластинки. На каждой производят три определения. За результат принимают среднее арифметическое этих определений.

Покрытие на стеклянной пластинке получают следующим образом. 50 см³ краски выливают на пластинку, наклоненную под углом 45°. После стекания избытка краски пластинку сушат в сушильном шкафу в наклонном положении. При испытании самовысыхающих красок сушку не производят.

Гигроскопичность – это способность высушенного противопригарного слоя адсорбировать влагу из окружающей среды, что сопровождается, как правило, потерей прочности и увеличением газотворности, снижающих эффективность краски. Гигроскопичность покрытий зависит в основном от свойств используемых связующих. Наибольшей гигроскопичностью обладают покрытия с органическими водорастворимыми связующими. По этой причине контроль гигроскопичности покрытий, особенно при длительном выстаивании окрашенных форм и стержней до заливки, приобретает большое значение.

В основу методов определения гигроскопичности покрытий положен контроль изменения массы пробы при выдержке ее в эксикаторе при определенной влажности. Испытание продолжают до установления постоянной массы пробы, т.е. до достижения равновесной влажности. Гигроскопичность определяют по формуле:

$$W = \frac{M_1 - M}{M} 100\%, \quad (5.9)$$

где M – масса исходной пробы, г; M_1 – масса пробы после выдержки в эксикаторе, г.

Для определения гигроскопичности исследуемую краску наливают в формовочную чашку и при температуре 105-1100 С высушивают в сушильном шкафу. Сухой остаток краски растирают в фарфоровой ступе в порошок и повторно высушивают при той же температуре до постоянной массы. Из приготовленной пробы краски берут навески по 10 г с точностью до 0,0002 г (M) и на фарфоровой подставке выдерживают в эксикаторе над раствором 10%-ной серной кислоты в течение определенного промежутка времени (1, 3, 5, 7, 24 ч и более). После этого определяют массу образцов M_1 и по формуле (5.9) вычисляют гигроскопичность противопригарной краски.

Пригораемость красок испытывают в конкретных производственных условиях. Эти испытания можно осуществлять на технологических пробах, имитирующих условия реальной формы. Существует много вариантов технологических проб, в основе которых лежат известные теоретические представления о механизме формирования пригара. Однако как бы ни были близки условия, создаваемые с помощью технологических проб, к производственным, трудно обеспечить всестороннюю оценку противопригарных свойств – они дают лишь предварительный результат. Поэтому при выборе и оптимизации эксплуатационных параметров краски (плотности, вязкости, количества наносимых слоев при окраске и др.) следует руководствоваться результатами испытаний, проводимых в производственных условиях.

Теплопроводность характеризуется коэффициентом теплопроводности, который представляет собой количество теплоты, проходящей через 1 м² поверхности плоской стенки за 1 час, если толщина стенки составляет 1 м и разность температур между ее поверхностями равна 10 С. Для определения теплопроводности противопопригарных покрытий наиболее эффективным является метод погружения окрашенного образца в расплавленный металл. Металлический образец 5 с нанесенным на него покрытием 6 (рис.5.9) быстро погружают в тигель 1 с расплавленным металлом 2.

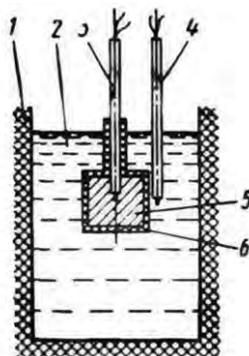


Рис. 5.9 Схема приспособления для определения теплопроводности противопопригарных покрытий.

Температуру центра образца замеряют термометром 3, а температуру металла – термометром 4. Теплопроводность λ (ккал/м·ч·0С) покрытия рассчитывают по формуле:

$$\lambda = 2,3 \frac{M \cdot c \cdot \delta}{F \cdot \tau} \cdot \lg \frac{t_m - t_0}{t_m - t_k}, \quad (5.10)$$

где M – масса образца, кг; c – удельная теплоемкость материала образца, ккал/кг·0С; δ – толщина покрытия, м; F – площадь поверхности образца, м²; τ – время нахождения образца в расплавленном металле, ч; t_m – температура металла, 0С; t_0 – начальная температура образца, С; t_k – температура образца после выдержки его в металле, 0С.

Эрозионная стойкость. Эрозия покрытия – частичное или полное его разрушение под влиянием потока жидкого металла. В постоянных формах эрозия многократно используемого покрытия возникает также при удалении отливки из формы. От эрозийной стойкости покрытий зависят качество поверхности отливок, стойкость металлических форм, структура поверхностного слоя отливок и т.д. Эрозионная стойкость определяется прочностью самого красочного слоя, прочностью сцепления покрытия с поверхностью формы и термостойкостью связующего. Единая методика качественной, а тем более количественной оценки эрозии литейных покрытий до настоящего времени не разработана.

При разработке быстросохнущих противопопригарных покрытий [18] в ВНИИЛИТМАШе была разработана ступенчатая проба, при помощи которой изучали размывающее и теплоизлучающее действие жидкого металла на исследуемое покрытие. Технологическая проба (рис.5.10) выполнена в двух стержнях 1 и 2, изготовленных из жидкостекольной смеси.

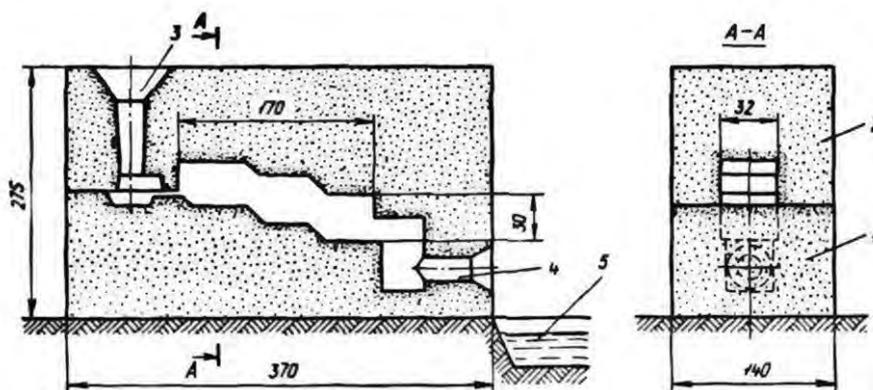


Рис. 5.10 Технологическая проба ВНИИЛИТМАШа для изучения эрозионной стойкости покрытий

Поверхность пробы, соприкасающуюся с жидким металлом, окрашивают испытуемой краской. Во время заливки пробы жидкий металл через литниковую систему 3 поступает в полость формы, омывает ее нижнюю часть и через канал 4 сливается в коллектор 5. Продолжительность пропускания металла установлена в 30 и 60 с. По истечении этого времени канал 4 перекрывают и форма заполняется металлом. Затвердевая, образец фиксирует образовавшиеся дефекты поверхности. При таких испытаниях окрашенная поверхность стержня 1 подвергается размывающему, а стержня 2 – теплоизлучающему воздействию расплава.

Эта методика позволяет визуально сравнивать эрозионную стойкость различных противопригарных покрытий длительному воздействию расплавленного металла.

Газотворность – это способность противопригарного покрытия выделять газы в процессе взаимодействия с расплавленным металлом. Определяют этот параметр по стандартной методике, аналогичной методике изучения газотворности формовочной и стержневой смеси. Газотворность краски характеризуется количеством газов, выделяемых 1 г сухого остатка при прокаливании в инертной атмосфере при 1000 0С.

Внешний вид слоя противопригарного покрытия после сушки – это показатель визуальной оценки качества покрытия, нанесенного на стеклянную пластину и высушенного в соответствии с технологией сушки в производственных условиях. При этом повторяют наличие включений (частиц, выступающих над слоем), а при контроле водных покрытий – их способность создавать сплошной слой без газовых дефектов.

Трещиностойчивость при сушке водных противопригарных покрытий на подложке из стержневой и формовочной смеси не нормируемый ТУ показатель, характеризующий влияние термической деформации на слой противопригарного покрытия в приближенных к производственным условиям. При проведении испытаний подложкой служат изготовленные из цеховой смеси стандартные цилиндрические образцы, верхняя половина которых выполняется в виде полусферы. Такая проба наиболее чувствительна к деформациям, вызывающим появление трещин. Эти испытания особенно важны при подборе оптимальной плотности противопригарного покрытия, т.к. с увеличением плотности повышается толщина слоя и, соответственно, угроза появления трещин.

5.12. Упрочняющие растворы и краски для сырых форм [18]

Упрочняющие растворы (упрочнители) представляют собой подвижные растворы различных связующих, способные впитываться в поры уплотненной смеси и упрочнять ее поверхность. Упрочнение наступает в результате выдержки обработанной формы на воздухе (провяливания) или кратковременного нагрева. Упрочняющие растворы применяют преимущественно при литье чугуна и стали, где тепловое воздействие, ферростатическое давление и проникновение металла в стенки формы особенно велики. В качестве упрочнителей применяют искусственные материалы, а растворителями служат вода или углеродистые жидкости (табл.5.13). Растворы наносят на формы и стержни преимущественно пульверизацией. Для увеличения глубины проникновения упрочняющих растворов рекомендуют применять смачивающие жидкости.

Таблица 5.13

Упрочняющие растворы

Материал	Состав				
	для чугуна, % по массе				для стали, % по объему
ССБ или СДБ	25	-	-	-	-
Пектиновый клей	-	25	-	-	-
Декстрин					
Жидкое стекло	-	-	10	-	-
Мазут	-	-	-	-	50
Вода	-	-	-	80-85	-
Уйат-спирит	75	75	90	-	50
	-	-	-	20-15	-
Плотность раствора, кг/м ³	1100	1100	1080	950	1230-1250

С целью регулирования глубины пропитки, сокращения времени сушки пропитанного слоя и повышения его прочности в состав упрочняющего покрытия, состоящего из водного раствора ССБ (или СДБ) можно вводить растворимую смолу пиролиза древесины, обработанную известковым молоком (КВС). Входящие в состав покрытия материалы берут в следующем соотношении (% по массе): 50-60 СДБ плотностью 1120-1200 кг/м³, остальное КВС плотностью 1120-1200 кг/м³.

Для улучшения чистоты поверхности чугунных отливок можно окрашивать формы 30 %-ным раствором бета-смолы в бензоле, трихлорэтилене, спирте и прочих растворителях. Испаряясь, растворитель оставляет на окрашенной поверхности мелкораспыленную смолу. При заполнении формы металлом смола плавится, обволакивает зерна песка и заполняет поры между ними. Во время сгорания бета-смола образует блестящий углерод, придающий отливкам особо чистую поверхность.

Перспективными упрочнителями являются растворы термопластичных смол в органических растворителях. Размягчаясь при нагреве, термопластические смолы придают поверхности заливаемой формы пластические свойства.

Краски для сырых форм. Большинство приплывов непрочно сцепляются с поверхностью форм и смываются потоками металла и газов, поэтому в массовом производстве противопопригарные материалы наносят на поверхность сырых форм в виде суспензий путем пульверизации. Такой метод увеличивает связь покрытия с формой и полностью изолирует зерна формовочной смеси от соприкосновения с металлом. В состав покрытий входят огнеупорные материалы и растворители. Если в качестве растворителя применяют воду, то перед заливкой водные покрытия следует просушивать. Поскольку в краски для сырых форм не всегда входят стабилизирующие вещества, в массовой производстве необходимо обеспечить постоянный барботаж водных красок сжатым воздухом. Если краска содержит летучий растворитель, то ее надо перемешивать в закрытом сосуде механическим устройством во взрывобезопасном исполнении.

5.13. Экономические аспекты применения противопопригарных покрытий [21]

По стоимости противопопригарные покрытия относятся к дорогостоящим формовочным материалам. Однако в общем материальном балансе эти затраты многократно окупаются за счет улучшения товарного вида литых изделий и сокращения очистных операций при финишной обработке отливок, а упрочняя поверхность форм и стержней. Покрытия обеспечивают возможность уменьшения припуском на механообработку.

Также следует отметить, что при использовании самовысыхающих красок отсутствие тепловой сушки сокращает издержки производства за счет экономии энергоресурсов и затрат на обслуживание сушил, устраняет необходимость обезвреживания отходящих из тепловых установок газов, образующихся при нагреве песчано-смоляной смеси и содержащих вредные выделения (фенол, формальдегид и др.). Кроме того, при использовании самовысыхающих противопопригарных покрытий меньше и технологические и организационные потери, так как самовысыхающие краски представляют собой системы, готовые к употреблению, а водные покрытия надо разводить. Использование самовысыхающих красок, твердеющих при естественном провяливание, позволяет более плотно реализовать преимущества прогрессивных технологических процессов изготовления стержней и форм из ХТС. Следует отметить, что за рубежом свыше 70 % всех потребляемых противопопригарных покрытий составляет самовысыхающие, что обеспечивает возможность оперативного решения вопросов качества при изготовлении отливок новыми технологическими процессами.

Важный фактор использования противопопригарных покрытий – нормирование их расхода, который в основном зависит от свойств красок, характера окрашиваемой поверхности, метода нанесения материала и требуемой толщины защитного слоя. Ниже приведены ориентировочные средневзвешенные нормы расхода противопопригарных покрытий (ПП):

	ПП в состоянии поставки, кг/т	ПП, готовое к употреблению, кг/т
ГС-1М	4/7	8/13

КГС-1	5/8	9/15
ДСК-1	6/11	11/19
ЭС-1, (ЭКС-1)	7/13	12/21
ТС-1М, ТГС-1М	5/8	9/15
ПГС-1А*	8/12	-
ПДС-1А*	10/15	-
ПТС-1А*	9/13	-

* Самовысыхающие ПП, остальные – водные.

Примечание: В числителе приведены нормы расхода ПП для отливок простой конфигурации (окраска стержней), в знаменателе – сложной конфигурации (окраска стержней и форм).

При нормировании необходимо учитывать организационные и технологические потери. При окраске кистью коэффициент использования ПП обычно составляет 0,8-0,9, а при окраске распылением – 0,7-0,8.

6. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ФОРМОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К вспомогательным формовочным материалам относятся многочисленные добавки, вводимые как в составы формовочных и стержневых смесей для придания им специальных свойств, так и используемые для снижения адгезии оснастки к поверхности формы и стержня, склеивания и ремонта форм и стержней, формирования вентиляционных каналов в стержнях, а также материалы для изготовления прокладочных шнуров, обеспечивающих предотвращение прорыва расплава по плоскости разъема двух полуформ.

6.1. Материалы, улучшающие свойства смесей на стадиях смесеприготовления, формовки и отверждения

Как известно, формирование свойств смесей начинается уже на стадии перемешивания компонентов смеси, когда требуется равномерное распределение всех ингредиентов по поверхности зерен наполнителя. Для интенсификации этого процесса рекомендуется вводить в состав смесей специальные добавки, снижающие внутреннее трение между зернами песка и улучшающие реологические свойства смеси (сыпучесть, текучесть, подвижность и др.).

Для единых песчано-глинистых смесей и наиболее эффективными такими добавками являются: крахмалит, игетан, а также различные поверхностно-активные вещества (ПАВ) в количестве до 0,1 %.

Особенно важным является снижение внутреннего трения между зернами наполнителя жидких самотвердеющих смесей (ЖСС). В этом случае в составах ЖСС также используют различные поверхностно-активные вещества, но в больших количествах (0,2-0,5%). При таком расходе ПАВ и дополнительном введении воды в процессе перемешивания компонентов в лопастном смесителе происходит пенообразование, что позволит перевести смесь в жидкоподвижное состояние, т.е. получать ЖСС. К таким ПАВам следует отнести следующие материалы [14]:

- рафинированный алкиларилсульфонат (РАС) на основе сульфокислот керосиновых фракций представляет собой натриевые соли нефтяных сульфокислот. Однородная прозрачная жидкость полностью растворима в воде, содержание несурфируемых веществ не более 1,0%, содержание поверхностно-активных солей сульфокислот – не менее 45%, содержание сульфата натрия – не менее 4%, содержание соды – не более 3%. Не горюч, не взрывоопасен, не токсичен. Из-за наличия избытка соды при попадании в глаза может вызвать химические ожоги. Поэтому при работе с РАС следует пользоваться очками и резиновыми перчатками.

- нейтрализованный черный контакт (НЧК) – 25%-ный раствор аммолейных солей нефтяных сульфокислот (рН=7-8). Основное предназначение НЧК – гашение пены в ЖСС и восстановление газопроницаемости смеси. Для этих же целей служит и нейтрализованный контакт Петрова. Количество этих материалов в ЖСС находится в пределах 10-30% от содержания ПАВ.

Добавки, повышающие живучесть смесей. Повышение живучести смесей способствует снижению их расхода и улучшению технологических свойств. В качестве таких добавок используются: крахмалит, каустическая сода, технический хлористый магний и хлористый кальций,

алюмоспирты, гликоли.

Добавки, химически связывающие вредные выделения и улучшающие санитарно-гигиенические условия труда. Для связывания паров формальдегида при отверждении песчано-смоляных смесей используют добавки мочевины или других аминосоединений. Выделения в воздушную среду высокотоксичного фенола при нагреве фенолсодержащих соединений могут быть в значительной степени обезврежены при введении в смеси добавки сильных окислителей (марганцевокислый калий, персульфат калия, кальциевая селитра).

6.2. Материалы, улучшающие качество стержней, форм и отливок

Материалы с особыми теплофизическими свойствами позволяют создать направленное затвердевание отливок в форме. К ним относятся теплоизоляционные материалы и материалы с повышенной теплоаккумулирующей способностью. Теплоизоляционные материалы используются в литейном производстве для приготовления смесей и покрытий с пониженной теплопроводностью и теплоаккумулирующей способностью. Теплоизоляционные материалы применяются в виде пластин, втулок, для облицовки прибылей. Различают зернистые и ячеистые: алгопоритовый песок, диатомит, трепел, вспученный перлит, шунгизит; слоистые: отходы слюды (мусковит и флогопит), вспученный вермикулит; волокнистые: хризотилловый асбест, кремнеземистые волокна, базальтовое волокно, стекловолокно, высокоглиноземистая вата.

Экзотермические смеси используются для обогрева литейных прибылей. Из них изготавливают оболочки для прибылей. Источником тепла служит реакция окисления алюминия и кремния в составе ферросилиция и силикокальция и др. С целью повышения охлаждающей способности формовочной смеси в ее состав добавляется чугунная или стальная дробь.

Добавки, улучшающие теплопроводность смеси. Благодаря действию этих добавок повышается скорость теплоотвода от жидкого металла, быстрее формируется его твердая корка в зоне контакта со стержнем (формой). К такого рода добавкам относятся порошки оксидов железа и марганца, металлические порошки (алюминия, железа, ферросилиция), чугунная или стальная дробь и т.д. Добавки противоположного назначения уменьшают скорость теплоотвода от жидкого металла, благодаря чему получают требуемую структуру в поверхностном слое отливки.

Добавки, препятствующие образованию газовых дефектов в отливках из черных сплавов. При термическом разложении азотсодержащих смол выделяется азот и водород, служащие причиной образования пористости и раковин в металле. Эффективным средством предупреждения газовых дефектов является введение тонкодисперсных порошков оксида железа или диоксида марганца. Эти же добавки препятствуют насыщению поверхности, особенно стальных отливок углеродом.

Материалы для улучшения податливости стержней при высокотемпературном нагреве. Вследствие силового взаимодействия отливки и формы в начальные моменты остывания в затвердевшем металле развиваются внутренние напряжения, которые могут привести к образованию в отливке горячих трещин. Для улучшения податливости формы и стержня используют выгорающие добавки (древесную муку или опилки, пенополистироловую крошку и т.п.) или волокнистые и вы-

сокопористые молотые материалы (вспученные перлит, вермикулит и т.п.). Для высокотермостойких смоляных связующих, образующих при высоких температурах малоподратливый углеродистый каркас, возможно введение добавок пластификаторов (дибутилфталат, глицерин) или окислителей ($KMnO_4$, $NaNO_3$ и др.). С аналогичной целью

возможно введение добавок минеральных солей, образующих при высоких температурах плавки, способствующие улучшению податливости стержней.

6.3. Антиадгезионные материалы

К этой группе материалов относятся разделительные покрытия, уменьшающие прилипаемость формовочных и стержневых смесей к оснастке. Различают два основных вида покрытий: разовые, наносимые на поверхности моделей и стержневых ящиков после каждого или нескольких циклов (порошки и жидкости), а также многократно используемые покрытия деревянных моделей и стержневых ящиков.

В качестве разовых наиболее часто применяют так называемые припылы – это тонкодисперсные порошки серебристого графита, талька, ликоподия, белой сажи, древесного угля и др. Использование этих материалов позволяет не только предотвращать обрывы форм и стержней при их извлечении из оснастки, но также существенно повысить долговечность моделей и стержневых ящиков.

Этих же целей достигается применение многократно используемых покрытий – разделительных смазок и полупостоянных покрытий. В качестве разделительных смазок используются суспензии серебристого графита в углеводородных или нефтяных растворителях, растворы олеиновой кислоты в нефтяных растворителях, дизельное топливо, керосин, машинное масло и др.

Основная область применения разделительных смазок – формы из песчано-глинистых смесей, изготавливаемые по-сырому, а также формы и стержни из ЖСС. В справочнике [14] приведено более 20 составов разделительных покрытий для различных технологий изготовления форм и стержней с использованием разнообразной оснастки.

Полупостоянные покрытия защищают оснастку (преимущественно деревянную) от преждевременного износа и одновременно уменьшают прилипаемость смеси к оснастке. Для полупостоянных покрытий используются составы, содержащие нитроцеллюлозные и эпоксидные эмали (НЦ-5123, ЭП-773), химически стойкий лак (ХСЛ), низкомолекулярный силоксановый каучук (СКТН-4) с различными добавками (битумный лак, хлоропреновый каучук, оксид цинка, оксид магния и др.). Все эти покрытия должны иметь высокую влагостойкость, износостойкость, пластичность, что позволило бы использовать их до 10000-30000 съемов формы и ли стержня.

6.4. Литейные клеи и замазки

Литейные клеи, применяемые для склеивания стержней, изготавливают из огнеупорных глин, бентонита, лигносульфонатов, дестрина, пылевидного кварца, жидкого стекла, поливинилацетатной дисперсии, полигликоля, кальцинированной соды, молотого известняка, асбеста, талька и др. материалов. Клей должен иметь хорошую кроющую способность при нанесении на склеиваемые поверхности, обеспечивать требуемую прочность склеивания, обладать минимальной гиг-

роскопичностью. Прочность клеевого соединения определяют при растяжении предварительно распиленных по минимальному сечению и склеенных стандартных стержней-восьмерок с последующим испытанием высушенных и охлажденных образцов. В настоящее время известно большое количество самых разнообразных литейных клеев, но главным принципом при их разработке является химическое сродство связующих материалов смеси, из которой изготавливается стержень и литейного клея. Только в этом случае может быть обеспечена высокая адгезионно-когезионная прочность склеенного или отремонтированного стержня.

Замазки используются для устранения мелких дефектов форм и стержней при окончательной отделке. Значительные дефекты могут быть исправлены с применением базовых смесей. Замазки приготавливаются на основе формовочных глин или различных клеев (декстрин, лигносульфонат, пектиновый клей и др.). В качестве наполнителей используются различные огнеупорные материалы 0- кварцевый песок, пылевидный кварц, тальк и др. В зависимости от типа сплава в замазки вводятся различные добавки (черный графит – для чугуна, железный сурик – для алюминиевых сплавов и т.п.)

При изготовлении стержней и форм из ХТС для заделки могут использоваться рабочие составы ХТС с предварительным нанесением на поврежденное место слоя смолы с применением крепящих шпилек.

6.5. Прокладочные жгуты и стержневые фитили

Прокладочные жгуты применяются для уплотнения разъемов при сборке форм, а также знаковых частей стержней и литниковых чаш. Составы масс для изготовления жгутов содержат: битум нефтяной, минеральное масло или бентонит, тальк, жидкое стекло или молотую глину, кварцевый песок и воду.

Жгуты должны обладать пластичностью, достаточной прочностью на растяжение (0,04-0,05 МПа) и противостоять воздействию жидкого металла. Примеры составов прокладочных жгутов приведены в табл.6.1. Из этих составов изготавливают прокладочные жгуты диаметром 8-30 мм, длиной (690±10) мм. Расход жгутов – 2,5-4,0 кг/т годных отливок. Достигаемое в результате применения жгутов снижение массы заливок составляет 6-12 кг металла/т годных отливок.

Таблица 6.1

Составы (масс. доля, %) масс для прокладочных жгутов

Компоненты	Номер состава			
	1	2	3	4
Молотая глина	-	-	-	-
Битум нефтяной (БН-II)	50	10-15	основа	-
Минеральное масло	25	-	20-28	-
Индустриальное масло	-	-	-	-
ИО40А	-	-	-	-
Бентонит	-	-	-	35-40
Тальк	-	-	-	10-12

Жидкое стекло	-	-	-	48-55*2
Кварцевый песок	-	85-90	-	-
Хлорид кальция или магния	-	-	23-32	-
Вода	25	20-25*1	8-10	-
<hr/>				
*1 Сверх 100%				
*2 Плотность 1340-1360 кг/м ³				

При использовании жгутов взамен промазки огнеупорной глиной толщина заливок по знаковым частям и ладу формы сокращается на 40-50%; выход годного для средних отливок повышается на 1%, для крупных – на 0,3%; достигается экономия 0,5-0,7 р./т годных отливок.

Стержневые фитили предназначены для осуществления облегченного газотоуда из стержней в процессе заливки металла. Рекомендуемые составы смесей для фитилей приведены ниже.

А. Для стержней, высушиваемых при температуре 220 0С и выше, масс. доля, %: битум № 5 80; парафин 15; петролятум 5.

Б. Для стержней, высушиваемых при температуре ниже 220 С, масс. доля, %: битум № 3 80; парафин желтый 20.

Для стержней из песчано-смоляных ХТС рекомендуется применение капроновых шнуров, представляющих собой упругую трубку диаметром 7 мм из капроновых моноволокон и хлопчато-бумажных нитей, которую размещают в стержне в процессе подачи смеси в стержневой ящик.

6.6. Добавки для улучшения выбиваемости жидкостекольных смесей

Одним из серьезнейших недостатков жидкостекольных смесей является их затрудненная выбиваемость из отливок, причина которой состоит в том, что при 600-800 0С образуются легкоплавкие силикаты, приводящие при охлаждении к спеканию смеси и резкому повышению ее прочности.

Все добавки, используемые для решения проблемы затрудненной выбиваемости, можно разделить на две группы:

1 – Добавки, вводимые непосредственно в жидкое стекло, в том числе и в период автоклавного растворения силикат-глыбы. Подобные материалы – модификаторы жидкого стекла были рассмотрены выше (см.4.2.4). В дополнение к выше перечисленным высокую эффективность показали и их импортные аналоги. Например, такие как Furtophen 450 (Австрия), представляющий собой фенолформальдегидную смолу, стабилизированную фуриловым спиртом; Dexil 35 (Англия), включающий в свой состав 50% декстрина, 25% карбоната кальция и 25% оксида железа.

В отечественных литейных цехах для улучшения выбиваемости жидкостекольных смесей достаточно широко используется гидрол – побочный продукт при получении крахмала.

2 – Добавки, вводимые в жидкостекольную смесь в процессе перемешивания компонентов. Эти материалы, в свою очередь, можно разделить на неорганические, органические и комплексные. Механизм действия неорганических добавок заключается в том, что при прогреве смеси до

700-1200 °С происходит образование сложных силикатных систем, обладающих повышенной по сравнению с жидким стеклом температурой плавления, что предотвращает спекание силикатной пленки с поверхностью кварцевого наполнителя и способствует тем самым улучшению выбиваемости стержня из отливки. К таким неорганическим добавкам относятся оксид и гидроксид алюминия, алюминиевая пудра, фосфоритная мука, выпученный перлит, содержание которых в смеси должно находиться в пределах 0,5-2,5 %. Наиболее эффективно использование этих материалов при изготовлении стальных отливок.

В соответствии с классификацией проф. С.П.Дорошенко [23] по механизму действия на улучшение выбиваемости жидкостекольных смесей органические вещества можно разделить на три группы.

К первой группе можно отнести вещества, воздействие которых на выбиваемость смеси связано с выделением при нагреве большого количества газов, например, древесные опилки с окислителем. Такие добавки эффективны при нагреве смеси не выше 700-720 °С. При более высокой температуре поры в расплавленной композиции завариваются и выбиваемость не улучшается. Вещества первой группы улучшают выбиваемость только из чугунных отливок.

Во вторую группу входят вещества, которые при нагреве не претерпевают агрегатных изменений и в которых после нагрева до 1200 °С коксовый остаток составляет 90-95%. К веществам данной группы относятся черный и серебристый графит, нефтяной и каменноугольный кокс и др. Вещества этой группы улучшают выбиваемость в основном из чугунных отливок и лишь незначительно из стальных.

К третьей группе относятся вещества, образующие при нагреве значительное количество сажистого углерода, который, распределяясь в смеси, препятствует спеканию пленки композиции. В зависимости от количества выделяющегося при 1200 °С сажистого углерода вещества третьей группы, в свою очередь, можно разделить на три подгруппы.

В первую подгруппу входят вещества, выделяющие до 20% сажистого углерода (торф, патока, гидрол и др.). Он эффективно улучшает выбиваемость стержней из чугунных отливок при прогреве смеси до 700-720 °С.

Ко второй подгруппе относятся вещества, которые выделяют 20-30% сажистого углерода (смолы № 74 и 104, древесные опилки и др.). Они значительно улучшают выбиваемость смеси из чугунных отливок и в некоторой степени и из стальных (при нагреве НСС не более 1000-12000 °С).

Вещества третьей подгруппы выделяют более 30% сажистого углерода и эффективно улучшают выбиваемость жидкостекольной смеси как из чугунных, так и из стальных отливок. К этой подгруппе относятся смолы инден-кумароночная, стирльно-инденовая, каменноугольная, № 236, мазут и др.

Количество вышеперечисленных органических добавок в смеси должно находиться в пределах 0,5-2,0%.

3 – Комбинированные добавки представляют собой сочетания в различных пропорциях материалов первых двух групп. Наряду с такими искусственно созданными добавками, известно

использование некоторых природных материалов, содержащих в своем составе органическую и минеральную составляющие. Наиболее эффективным из таких минералов является кероген непылящий, представляющий собой однородный порошкообразный концентрат сланца, смешанный с нефтяным маслом ПН-6. Кероген содержит около 70% органических веществ и около 30% неорганических, представленных, в основном, известковыми породами (CaCO_3).

Механизм действия керогена, как материала, улучшающего выбиваемость, заключается в следующем. При нагреве жидкостекольного стержня до 500-6000 С происходит деструкция органической части керогена с образованием газовой фазы и сажистого углерода, разрыхляющих пленку связующего материала. Дальнейший нагрев приводит к разложению $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$. Образующаяся газовая составляющая продолжает разрыхлять жидкостекольную пленку, а CaO при температурах выше 900-10000 С образует тугоплавкие системы типа $k\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{CaO}$, сдвигающие температуру плавления силикатной пленки в зону температур более 12000 С.

7. СВОЙСТВА ФОРМОВОЧНЫХ И СТЕРЖНЕВЫХ СМЕСЕЙ

Формовочные и стержневые смеси, формирующие качество поверхности отливки, должны обладать комплексом заранее заданных свойств, которые определяются следующими основными факторами:

- используемой технологией изготовления форм и стержней;
- условиями функционирования форм и стержней на всех этапах технологического процесса изготовления отливки, начиная от формовки и завершая выбивкой;
- экологическими, включающими их влияние на атмосферу как в литейном цехе, так и за его пределами;
- экономическими, определяющими будущую конкурентоспособность отливки.

Учитывая большое многообразие как стандартных свойств смесей и методов их испытаний, так и оригинальных, используемых, в основном, в исследовательских целях, а также при проведении поисковых работ, основные свойства формовочных и стержневых смесей можно подразделить на две большие группы (рис.7.1):

- определяемые при нормальной температуре и влияющие, в первую очередь, на качество изготавливаемых форм и стержней, производительность труда и трудоемкость этих операций;
- определяемые при высоких температурах и влияющие на формирование свойств и качество будущей отливки, а также на трудоемкость финишных операций (выбивки, обрубки, очистки).

Обе группы объединяют такие свойства как поверхностная (осыпаемость) и объемная прочность, газопроницаемость, а также экологические и экономические показатели.

Опыт показывает, что роль технологического контроля при внедрении новых процессов изготовления форм и стержней постоянно возрастает. Это приводит к увеличению методов испытаний формовочных и стержневых смесей, особенно, на стадии освоения новых технологий. При этом современные технологические процессы смесеприготовления уже на начальной стадии перемешивания компонентов предусматривают автоматический контроль некоторых свойств смесей (влажность, прочность, текучесть и др.), обеспечивающий гарантированное качество будущих форм и стержней.

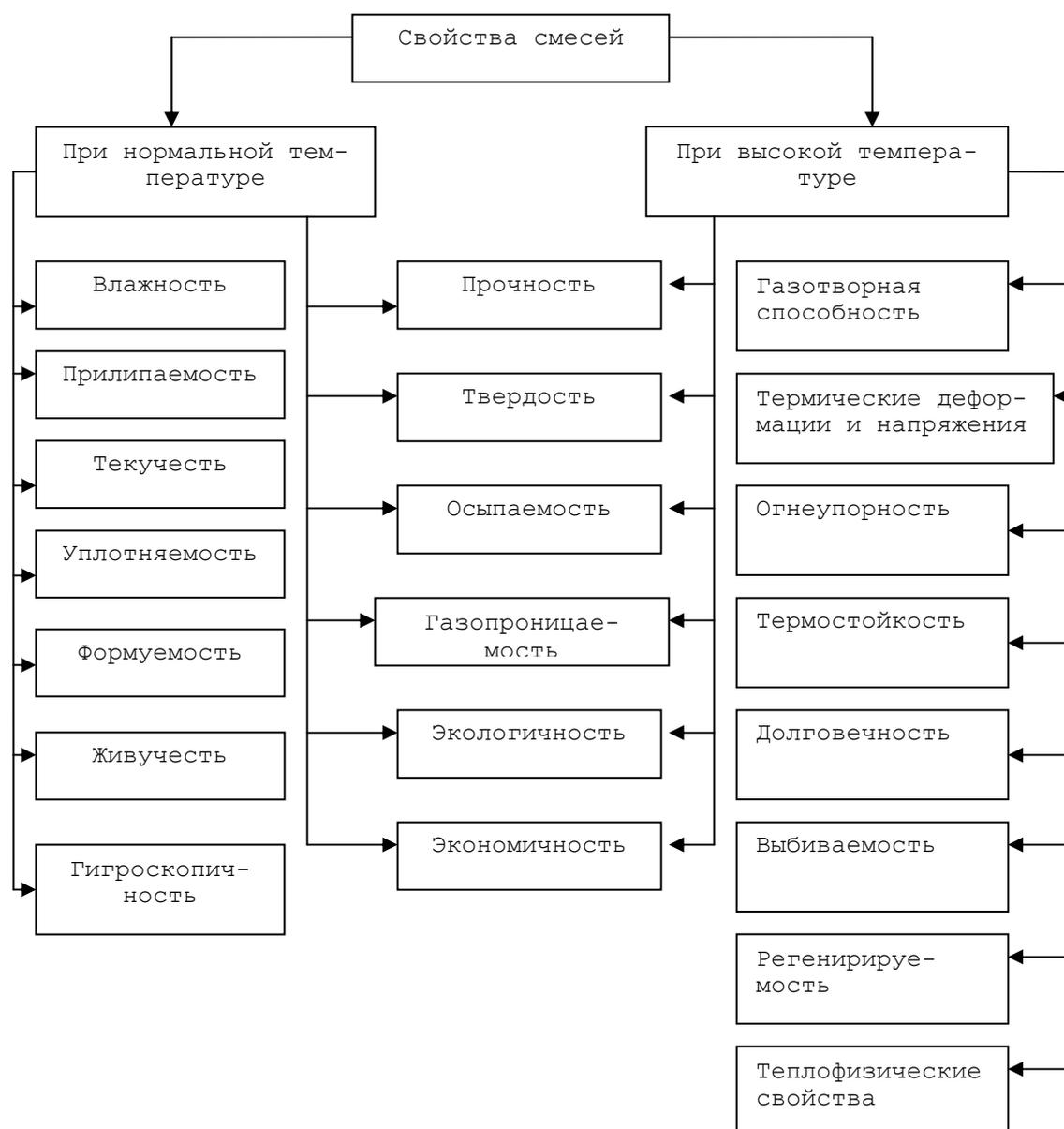


Рис.7.1 Классификация основных свойств формовочных и стержневых смесей

7.1. Контроль свойств смесей при нормальной температуре

Общие требования к методам испытания формовочных материалов и смесей установлены как ГОСТ 23409.00-78, так и стандартами предприятий.

Влажность формовочных смесей.

Вода, входящая в состав смесей, не является просто механически примешанным компонентом. Влажные формовочные и стержневые смеси принадлежат к классу структурно-сложных коллоидных капиллярно-пористых веществ. Существует три формы связи воды с минеральными и органическими компонентами смеси: химическая, адсорбционная и капиллярная, т.е. формовочные смеси содержат влагу, удерживаемую различными формами связи. Однако существующие методы контроля влажности не позволяют дифференцировать ее по формам связи. В подавляющем большин-

стве случаев под понятием «влажность» формовочной смеси подразумевается содержание в ней воды, удерживаемой физико-химической и физико-механической связями. Влажность не одинаково влияет на различные свойства смеси. С повышением влажности одни свойства смеси до определенного значения улучшаются, другие ухудшаются. Это вызывает соответствующие трудности при составлении рецептур смесей и необходимость принятия компромиссного решения, порою ухудшающего их некоторые свойства. Диапазон изменения влажности формовочных смесей, уплотняемых обычными методами (вручную, встряхиванием, прессованием, пескометом), находится в пределах 3-6%, а стержневых – в пределах 0-4%.

Существующие методы определения и контроля влажности смесей условно разделяются на две группы: а) прямые методы, непосредственно физического или химического определения влажности; б) косвенные методы, основанные или на измерении свойств формовочных смесей, зависящих от влажности, или на измерении интенсивности протекания в смеси каких-либо процессов, зависящих от влажности, при воздействии какого-либо внешнего фактора. Прямые методы контроля влажности формовочных смесей основаны на непосредственном разделении материалов на сухое вещество и воду. Наиболее распространенным и простым является метод определения потери массы образца после его воздушно-тепловой сушки при 105 0С. Высушивание производится до постоянной массы образца.

Массовую долю влаги X в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2)}{m} \cdot 100, \% \quad (7.1)$$

где m_1 – масса чаши с образцом до высушивания; m_2 - масса чаши с образцом после высушивания; m - масса образца.

Это метод является трудоемким, требует тщательного взвешивания образцов и длительного времени испытаний (1-2 ч). В условиях современного литейного производства наиболее эффективно использовать методы косвенного определения влажности (электрические и электрофизические), которые позволяют осуществлять оперативный (экспрессный) анализ влажности формовочной или стержневой смеси непосредственно в технологическом потоке.

Наиболее перспективными являются методы косвенного контроля, построенные на взаимосвязи диэлектрических свойств смеси и ее влагосодержания. В Белорусском национальном техническом университете разработан влагомер ЦВЛ-1, работа которого основана на том, что при прохождении через смесь микроволнового излучения с частотой 10-20 ГГц, поглощающая способность воды (a_v) достигает 30 ед., в то время как практически все обезвоженные материалы (в том числе входящие в состав песчано-глинистых смесей) имеют нулевой уровень поглощения. Это обеспечивает прямую зависимость между ослаблением микроволнового электромагнитного импульса (N), проходящего через смесь, и ее влажностью:

$$N = 8,68 a_v r_{cm} L W \cdot K_t \quad (7.2)$$

где a_v – поглощающая способность воды; L - толщина слоя смеси; r_{cm} - плотность исследуемой смеси; W - влажность смеси; K_t - температурный коэффициент.

Прибор ИВЛ-1 (рис.7.2) позволяет практически мгновенно измерять влажность формовочных смесей в диапазоне 2-6% на стандартных цилиндрических образцах или непосредственно на литейной форме.

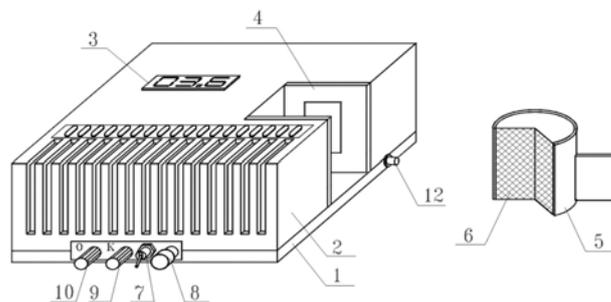


Рис. 7.2 Лабораторный СВЧ влагометр ИВЛ-1:

1- шасси; 2- крышка; 3- цифровой индикатор; 4- установочное отверстие; 5- измерительная гильза; 6- исследуемый материал; 7- тумблер включения; 8- предохранитель; 9- потенциометр «Крутизна»; 10- потенциометр «Ноль»; 11- установочная кнопка

Для этого стандартный цилиндрический ($\varnothing 50 \times 50$) образец исследуемой смеси (рис.7.2, поз.6) вставляется в гнездо 4, в котором сосредоточены излучатель 12 и приемник СВЧ. С помощью установочной кнопки 11 заранее задается диапазон измерения влажности. После включения тумблера 7 в течение 3-5 с на цифровом индикаторе 3 высвечивается искомая величина влажности смеси. В случае необходимости такой прибор может быть подключен к любому самописцу или через компьютер к принтеру.

Прилипаемость – свойство, характеризующее способность сырой смеси прилипнуть к лентам транспортера, стенкам смесителя, бункеров и другого оборудования во время приготовления, транспортирования и хранения к поверхности модели или стержневого ящика при изготовлении форм и стержней. Прилипаемость ограничивает использование транспортных средств, вызывает необходимость частой очистки смесителей, бункеров. Прилипаемость смеси к модельной оснастке ухудшает качество поверхности форм и стержней, снижает производительность труда. Стандартных методов определения прилипаемости не существует. Однако из применяемых нестандартных наиболее совершенной признана методика определения прилипаемости смеси по усилению отрыва основания от образца смеси (рис.7.3).

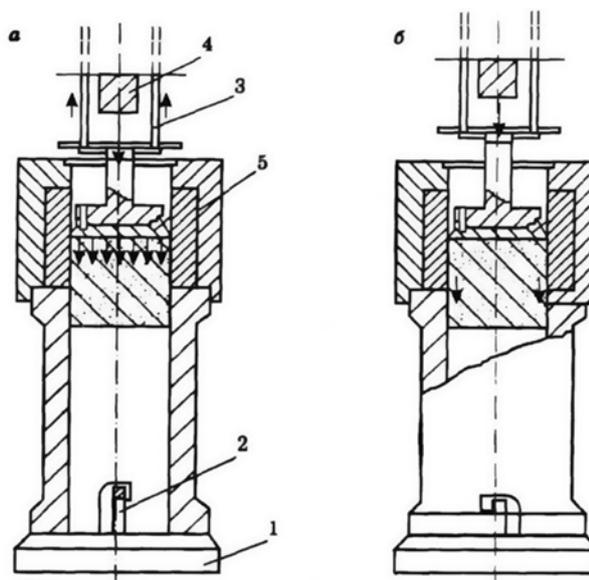


Рис. 7.3 Устройство для определения прилипаемости смесей.

Образцы смеси диаметром и высотой 50 мм заформовываются в специальной гильзе, состоящей из двух частей. В нижней части гильзы устанавливается подвижное основание 5. После уплотнения смеси гильза с образцом устанавливается на стол 1 растягивающего прибора и фиксируется замком 2. Первый этап испытания заключается в определении прилипаемости между подвижным основанием 5 и торцевой плоскостью образца (рис.7.3,а). При отрыве образца от подвижного основания 5 его положение ограничивается пружинящим штифтом 4. Усилие отрыва характеризует прилипаемость смеси к поверхностям модели, перпендикулярным к направлению движения последней при выемке из формы. На втором этапе испытания определяется сила, необходимая для снятия части гильзы с образца (рис.7.3,б). Перед этим измерением штифт 4 удаляется и с помощью тянущего устройства 3 и подвижного основания снимается с образца верхняя часть гильзы. Полученная величина усилия является мерой прилипаемости смеси к стенкам модели, параллельным направлению движения.

Пластические свойства смесей являются важными технологическими факторами, определяющими условия изготовления форм и стержней. Для оценки пластических свойств смесей используются различные качественные характеристики: уплотняемость, формуемость, сыпучесть, вязкость, пластичность, текучесть и др. Эти характеристики, будучи в определенной степени взаимосвязанными, дают технологическую оценку смесям.

Текучесть характеризует внутреннее трение или сопротивление сдвигу смеси при ее деформации в направлении, перпендикулярном к приложению нагрузки. Применительно к качеству уплотнения текучесть характеризуется способностью смеси уплотняться с максимальной равномерностью степени уплотнения в объеме формы и стержня.

Сопротивление сдвигу S для связносыпучей среды описывается приближенно законом Кулона:

$$S = \rho \operatorname{tg} \varphi + c \quad (7.3)$$

где p – нормальное давление; φ - угол внутреннего трения; c – связанность или сцепление

Величина c обусловлена силами адгезионно-когезионного взаимодействия зерен огнеупорного наполнителя, покрытых пленкой связующего, т.е. зависит преимущественно от свойств самого связующего – вязкости, поверхностного натяжения, адгезии к наполнителю, предельного напряжения сдвига.

Угол внутреннего трения (для формовочных смесей находится в интервале 20-500) в большей степени связан с гранулометрией песка, формой зерен, т.е. со свойствами огнеупорного наполнителя.

Наибольшее влияние на текучесть оказывает сцепление. О текучести можно судить косвенно по прочности смеси во влажном состоянии. Следовательно, прочность может служить критерием при разделении формовочных и стержневых смесей на так называемые сыпучие, пластичные и жидкие. Жидкие смеси заполняют форму или полость стержневого ящика под действием гравитационных сил. Эти смеси практически не обладают начальной прочностью. Смесей с прочностью до 0,005-0,007 МПа относятся к сыпучим. Для их уплотнения достаточно только вибрации. Смесей с большей прочностью требуют применения уплотнения с большими затратами энергии (встряхивание, прессование и др.).

Для определения текучести песчано-глинистых смесей наиболее распространен метод, предложенный для уплотнения статистическим прессованием. Этот метод основан на определении отношения величин твердости уплотненной смеси в точках А и В (рис.7.4).

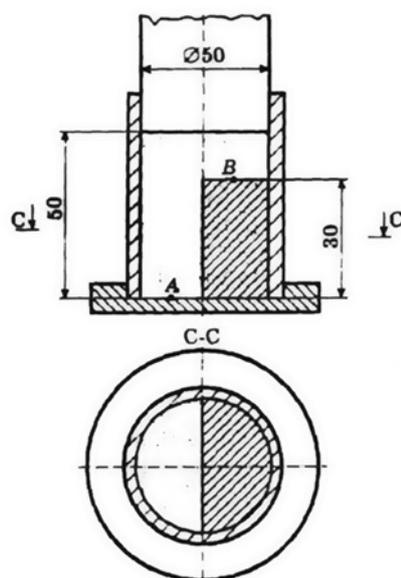


Рис. 7.4 Схема определения текучести смеси при статическом уплотнении.

Текучесть смеси T рассчитывается по формуле:

$$T = \frac{H_A}{H_B} \cdot 100, \% \quad (7.4)$$

где H_A – твердость образца в точке А; H_B – твердость образца в точке В.

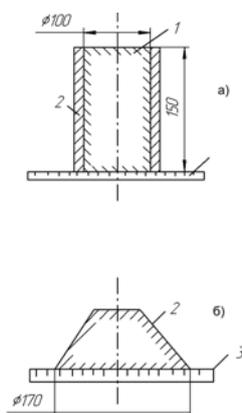


Рис. 7.5 Схема определения текучести ЖСС:

а) начало испытаний;

б) конец испытаний.

Текучесть жидких самотвердеющих смесей (ЖСС) оценивается по диаметру расплава определенного объема смеси. Для этого применяют металлическую разъемную гильзу (рис.7.5, поз.1) с внутренним диаметром 100 мм и высотой 150 мм и отполированную пластину (3) с нанесенными на ней через 2 мм концентрическими окружностями. Перед началом испытания предварительно очищенная от остатков смеси гильза 1 устанавливается в центре чистой пластины 3. После этого гильза полностью заполняется исследуемой ЖСС (2). Избыток смеси линейкой снимается с верхней поверхности. После этого обе половинки гильзы разнимаются по вертикальной плоскости разреза. Испытуемая смесь расплывается по пластине (рис.7.5,б), приобретая конусообразный вид (рис.7.5,б, поз.2). Текучесть ЖСС определяется по разности диаметров нижнего основания конуса смеси и внутреннего диаметра гильзы, т.е. $170 - 50 = 120$ мм.

Уплотняемость – способность смеси уменьшать свой объем в замкнутом пространстве под действием собственного веса или приложенной внешней нагрузки. Она зависит от влажности, содержания глины, размеров и формы зерен песка. Повышение уплотняемости может вызывать вздутие сырых форм. При низкой уплотняемости повышается осыаемость форм и, как следствие, увеличивается вероятность образования песчаных раковин и поверхностных дефектов отливок. Метод определения уплотняемости основан на определении изменения высоты материала в гильзе до и после уплотнения. Смесь в гильзу засыпают через воронку с сеткой № 8. При этом расстояние между сеткой воронки и гильзой должно составлять 200 мм. Смесь в гильзе уплотняют стандартным методом. Уплотняемость (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{H - H_1}{H} \cdot 100, \% \quad (7.5)$$

где H – высота смеси до уплотнения, равная 100 мм; H₁ – высота смеси после уплотнения.

Под формуемостью понимается способность смеси сжиматься и изменять свой исходный объем под действием сжимающей силы, которая увеличивается от начального значения до предельной величины. Она характеризует способность смеси уплотняться при заполнении формы свободной засыпкой и изменять свой объем. При оптимальной формуемости (70-80%) обеспечива-

ется равномерная предварительная плотность по объему формы. Методика испытания основана на определении способности смеси просеиваться через сито в стандартном сетчатом барабане, применяемом для определения осыпаемости. Для этого навеску массой 200 г помещают в барабан, который вращается в течение 10 с, после чего прошедшую через сетчатую стенку барабана смесь взвешивают, а формуемость определяют по формуле:

$$\Phi = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100, \% \quad (7.6)$$

где m_1 – масса исходной навески; m_2 - масса прошедшей через сито смеси.

Живучесть – свойство, характеризующее длительность сохранения смесью основных свойств. Необходимость учитывать это свойство смеси и выражать его количественно возникла в связи с разработкой формовочных и стержневых смесей, в которых могут самопроизвольно протекать процессы физико-химического взаимодействия между составными компонентами – различными видами самотвердеющих смесей с окружающей средой. Установившихся методов качественной оценки живучести смесей нет. Она может определяться визуально по всем объективным критериям или изменениям насыпной массы в зависимости от времени уплотненной смеси. Наиболее эффективно живучесть можно определить путем замера прочности в зависимости от времени выдержки готовой смеси в период от перемешивания до уплотнения через определенные интервалы (например, 180, 300, 600 и т.д. секунд). За живучесть принимают время выдержки, соответствующее падению прочности смеси более чем на 15%. Аналогично можно контролировать и другие технологически важные параметры смеси, такие как осыпаемость, текучесть, формуемость и др.

Гигроскопичность. Формовочные и стержневые смеси, будучи пористыми материалами с относительно большой удельной поверхностью, взаимодействуют на различных этапах технологического процесса изготовления отливки с окружающей атмосферой. В одних случаях смеси теряют влагу, в других – впитывают ее из воздуха или контактирующего материала. Гигроскопичность смесей существенно влияет на технологические свойства форм и стержней, изготовленных из них, особенно в высушенном состоянии. Остаточное содержание влаги после сушки форм и стержней не должно превышать 0,2%. По мере насыщения влагой из окружающей среды снижается общая и поверхностная прочность стержней, повышается их газотворность. При заливке таких форм жидким металлом возникает опасность образования газовых дефектов. Повышенной гигроскопичностью характеризуются смеси, изготавливаемые на основе органических водонерастворимых связующих материалов. Метод определения гигроскопичности основан на определении массы влаги, поглощенной сухой смесью. Гигроскопичность (X) в процентах вычисляется по формуле:

$$X = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100, \% \quad (7.7)$$

где m – масса сухого образца до испытания; m_1 - масса образца после испытания.

Для определения гигроскопичности обычно используют метод анализа сорбционной вла-

гоемкости, осуществляемый в эксикаторе под водой. Испытания продолжают до установления постоянной массы образца, контролируя при этом температуру и относительную влажность воздуха в эксикаторе.

Прочность формы, стержня или образца для испытаний – это их способность сопротивляться разрушению или необратимому деформированию под действием внешних статических, динамических нагрузок или температурных напряжений. Прочностью формовочной смеси называют предел прочности при разрушении стандартного образца при выбранном виде нагружения.

В формовочных и стержневых смесях прочность связующего значительно меньше прочности основного материала – огнеупорного наполнителя (предел прочности кварца при сжатии составляет 2280-2800 МПа, при растяжении – 85-120 МПа, при изгибе – 92-180 МПа). Поэтому прочность указанных смесей определяется двумя параметрами – индивидуальной прочностью связи между зернами наполнителя в зоне контакта и числом реализованных контактов, т.е. контактов, которые осуществляются через пленку связующего материала. В силу неопределенности геометрии зерен и неоднородности их размеров обе названные величины могут оцениваться только статистически.

Теоретически разрушение единичного контакта может быть адгезионным – по границе раздела связующий материал-наполнитель и когезионным – по пленке связующего. Реальное разрушение, как правило, бывает смешанным с преобладанием адгезионного (для ХТС с органическими связующими) или когезионного (ПГС, жидкостекольные смеси). На прочность контакта влияют природа связующего материала, физические свойства поверхности наполнителя, а также структурные факторы – число контактов (N), форма и размеры манжет связующего, соединяющего зерна. При уменьшении размеров зерен, которые оценивают по среднему диаметру ($D_{ср}$), число контактов увеличивается. При соблюдении условия равенства толщины манжеты (δ) увеличение числа контактов (N) приводит к увеличению прочности. Однако даже при значительном увеличении N прочность резко падает, если уменьшается δ .

С увеличением степени уплотнения прочность растет быстрее, чем плотность, т.е. одновременно с более плотной упаковкой происходит раздавливание манжет с соответствующим увеличением площади склейки. Повышение плотности смеси на 15-20% увеличивает число контактов (N) на 40-50 %, а прочность на сжатие ($\sigma_{сж}$) для ПГС – в 3-4 раза; песчано-смоляных ХТС – в 1,5-2 раза.

В формировании прочности смесей, подвергающихся химическому или тепловому упрочнению, значительную роль играют внутренние напряжения, обусловленные усадкой связующей композиции. На их значение влияют природа связующей композиции. На их значение влияют природа связующей композиции, ее состав и режим упрочнения. Чем выше скорость упрочнения, тем больше напряжения. Поэтому зависимость прочности от скорости отверждения при самозатвердевании или тепловой обработке, как правило, имеет экстремальный характер.

Прочность смесей должна быть достаточной, чтобы обеспечить изготовление, транспортировку, хранение, сборку форм и стержней без повреждений или разупрочнения. Поэтому формо-

вочные и стержневые смеси подвергаются различным видам испытаний на прочность, изложенных в ГОСТ 23409.7-78.

Схема механических испытаний образцов во влажном и сухом состояниях представлена на рис.7.6.

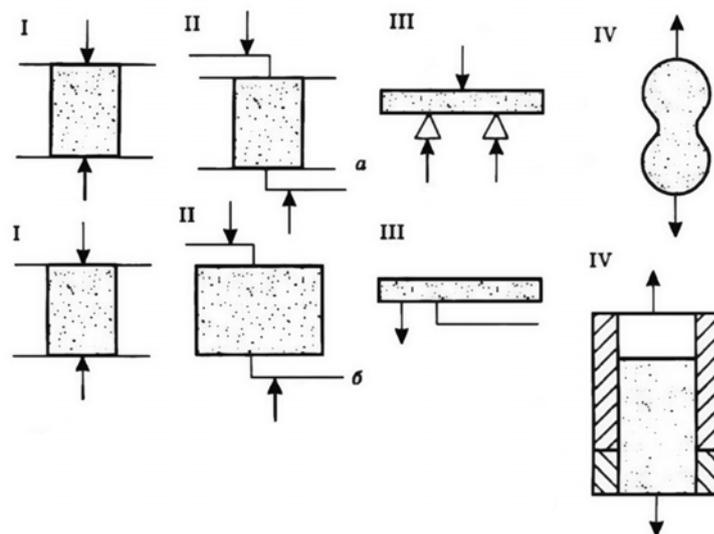


Рис. 7.6. Схема механических испытаний образцов в сухом (а) и во влажном (б) состояниях: I - при сжатии; II- при срезе; III- при изгибе; IV- при разрыве

Для реализации этих схем с помощью лабораторного копра (рис.7.7) и оснастки (рис.7.8) изготавливаются стандартные образцы – «цилиндры» и «восьмерки», прочность которых испытывается соответственно на сжатие и разрыв с помощью универсального прибора (рис.7.9), который работает по принципу горизонтального гидравлического прессы.



Рис. 7.7 Лабораторный копер для изготовления образцов



Рис. 7.8 Стержневые ящики для изготовления стандартных образцов:

а) «цилиндров»; б) «восьмерок»

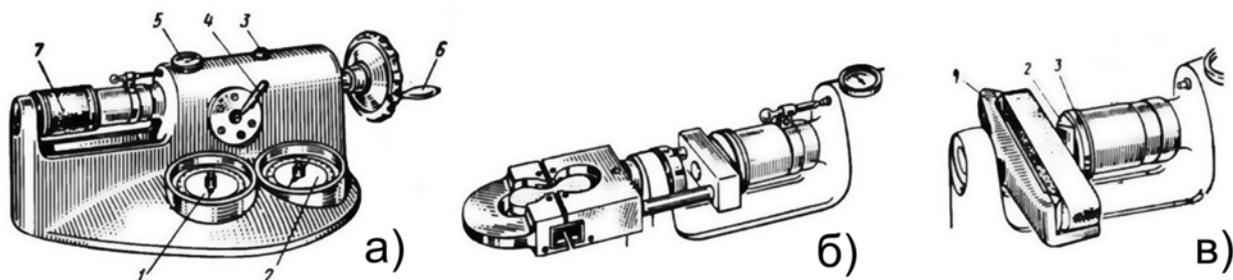


Рис. 7.9. Универсальный прибор для испытания смесей на прочность на сжатие (а), дополнительное приспособление для испытания на разрыв (б), дополнительное приспособление для испытания на изгиб (в)

В качестве рабочей жидкости используют масло, которое заливают в отверстие 3. При вращении маховика б (скорость вращения 1 об/сек) давление передается на образец 7 смеси. Прибор имеет две шкалы измерений. При испытании прочных смесей пользуются манометром 1 высокого давления, рассчитанным на усилия 20-260 кгс; при испытании слабых смесей – манометром 2 низкого давления, рассчитанным на усилия до 32 кгс. Указанные усилия поршня позволяют испытывать смеси с пределом прочности до 1,3 МПа (диаметр цилиндрического образца 50 мм).

Для переключения манометров служит кран 4. Индикатор 5 фиксирует деформацию образцов.

При определении прочности смесей на срез опорные площадки прибора на половину поверхности срезают, что позволяет при сжатии образца осуществить горизонтальный срез. При испытании на сжатие устанавливают дополнительные полушайбы, с тем чтобы давление поршня передавалось на все сечение образца.

Для испытания смесей на разрыв используют дополнительное приспособление (рис.7.9,б) и образец, имеющий форму «восьмерки» (рис.7.8,б). Для испытания смесей на изгиб используют образцы с квадратным поперечным сечением со стороной 2,24 см и специальное приспособление, приведенное на рис.7.9,в. Вместо неподвижной опорной площадки устанавливают балку 1 с двумя трехгранными опорными призмами. Расстояние между опорами 150 мм. На подвижной опорной площадке 3 укрепляют трехгранную призму 2, через которую передается на образец давление

поршня.

В общем виде предел прочностной смеси определяют по формуле (7.8):

$$\sigma = \frac{P}{F}, \quad (7.8)$$

где P – разрушающая образец нагрузка; F - площадь поперечного сечения образца.

Как правило, шкалы (1,2) прибора (рис.7.9) градуируются в Па или МПа, что позволяет сразу же после разрушения образца определять его реальную прочность.

Твердость (косвенный показатель прочности) – свойство уплотненной смеси сопротивляться деформированию при внедрении в нее шарикового или ножевого наконечника-твердомера (рис.7.10).

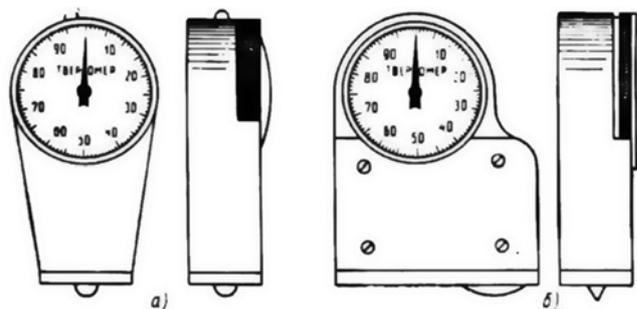


Рис. 7.10 Твердомеры для определения поверхностной твердости литейных форм.

Учитывая то, что объемная прочность стандартного образца смеси неполностью характеризует прочность форму или стержня из этой смеси, ее твердость может быть дополнительной информацией для характеристики прочностных показателей смеси. Установлено, что между прочностью смесей и поверхностной твердостью форм, из них изготовленных, обычно существует соответствие: чем выше прочность, тем больше твердость. Поэтому прочностные свойства смеси непосредственно в форме можно характеризовать поверхностной твердостью формы. Твердость форм и стержней во влажном состоянии измеряют прибором, состоящим из шарикового наконечника диаметром 10 мм, пружины и индикатора (рис.7.10,а). Твердость определяется сопротивлением смеси погружению шарикового наконечника на глубину 0-5 мм под нагрузкой 1,96-9,8 н (0,2-1 кГ). Показатели твердости выражают в абсолютных единицах.

Поверхностную твердость сухих форм и стержней измеряют методом царапания поверхности ножевым наконечником прибора (рис.7.10,б). Твердость определяется сопротивлением смеси погружению ножевого наконечника на глубину 0-2,5 мм под нагрузкой 9,8-18,6 н (1-1,9 кГ).

Осыпаемость определяет склонность смеси поверхностного слоя форм и стержней к разрушению при истирании. Поверхностный слой смеси находится в особых условиях, т.к. число контактов огнеупорного наполнителя, формирующих его прочность, значительно ниже, чем у наполнителя внутри смеси. Поэтому на поверхностную прочность, которая характеризуется осыпаемостью, влияют гигроскопичность связующего, время твердения смесей.

Изменение осыпаемости связано с повышением или понижением влажности поверхностного слоя из-за испарения или поглощения влаги гигроскопичным связующим. Скорость этих

процессов зависит от влажности смеси, воздуха и температуры. У гигроскопичных связующих при относительной влажности воздуха, превышающей 80-85%, влажность смеси в поверхностном слое возрастает, поверхностная прочность падает, появляется значительная осыпаемость. Если связующее высыхает при хранении, то поверхностная прочность зависит от его природы и способа отверждения. Самоотвердеющие смеси с жидким стеклом и смолами, как правило, упрочняются при хранении. У этих смесей повышенная осыпаемость является признаком того, что форма или стержень изготовлены из смеси, частично потерявшей живучесть. При СО₂-процессе, особенно при «передуве» или пониженном содержании жидкого стекла, осыпаемость возрастает из-за развития напряжений в высыхающей сетке силикагеля. Осыпаемость формовочных смесей определяют на стандартных цилиндрических образцах диаметром и высотой 50 мм. Образцы испытывают в сухом или влажном состоянии.

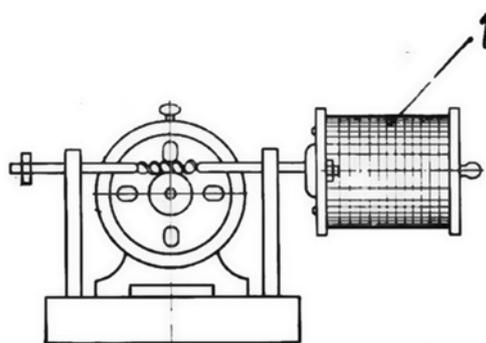


Рис. 7.11 Прибор для определения осыпаемости смесей

Прибор (рис.7.11) представляет собой барабан 1 диаметром 110 мм. Стенки барабана изготовляют из сетки с ячейками 4×4 мм (диаметр проволоки 0,9 мм). Для испытания используют стандартный цилиндрический образец, который помещают в барабан так, чтобы он не соприкасался с торцами барабана. После этого включают двигатель прибора и барабан начинает вращаться со скоростью 60 об/мин в течение 60 с. При этом боковая поверхность образца трется о сетку барабана. Поверхностная прочность (осыпаемость) характеризуется потерей массы образца в единицу времени и выражается в процентах к первоначальной массе образца:

$$x = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100, \% \quad (7.9)$$

где m – масса образца до испытания; m_1 - масса образца после испытания.

Газопроницаемость. Для получения качественной отливки в литейной форме должны быть созданы условия, способствующие удалению газов через поры формовочной смеси, т.е. смесь должна быть газопроницаемой. Газопроницаемость формовочных смесей должна ставиться в зависимость от газотворной способности. При этом должны учитываться как общее количество выделяющихся газов, так и кинетика процесса газовыделения. Газовый режим литейной формы определяется газотворной способностью формовочных и стержневых смесей, газопроницаемость форм и стержней. Под газовым режимом литейной формы понимается комплекс одновременно протекающих процессов газовыделения, химических реакций с участием газов, фильтрации газов

через поры литейной формы или движение их через жидкий металл.

Получение качественных отливок возможно при условии создания в литейной форме направленного газового потока. Фильтрация газов, образующихся в форе в результате теплового воздействия металла на формовочный материал, при направленном газовом потоке происходит от поверхности отливки через материал форм и стержней в атмосферу. Нарушение направленности газового потока может вызывать образование газовых дефектов. Величина газопроницаемости формовочных материалов определяется по формуле, описанной на законе фильтрации Дарси:

$$K = \frac{Q \cdot h}{F \cdot \Delta p \cdot \tau}, \quad (7.10)$$

где Q – объем воздуха, проходящий через исследуемый образец смеси, м; h - высота образца, м; F - площадь поперечного сечения образца, м²; Δp – перепад давления воздуха перед образцом и за ним, кг/м²; τ - продолжительность прохождения объема воздуха Q через данный образец, с.

Схематично процесс определения газопроницаемости можно представить следующим образом (рис.7.12).

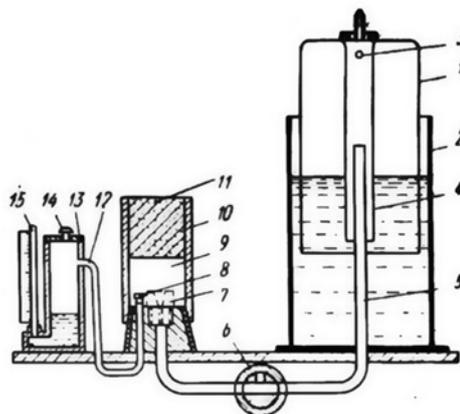


Рис. 7.12 Схема прибора для определения газопроницаемости формовочных и стержневых смесей

Воздух из-под калиброванного колокола 1, плавающего в баке 2 с водой, через отверстие 3.ю трубку 4 колокола, трубку 5 бака и трехходовой кран 6 поступает в полость 9 в металлической гильзе 10 с исследуемым образцом смеси 11. В зависимости от давления воздуха под колоколом 1, газопроницаемости образца смеси и диаметра ниппеля 7 в полости 9 создается определенное давление воздуха p , замеряемое водяным манометром 15. Манометр сообщается с полостью 9 трубкой 12, прикрытой колпачком 8. Емкость 13 является резервуаром для воды манометра 15. Вода в резервуар наливается через отверстие, которое при эксплуатации прибора должно быть плотно закрыто пробкой 14. Образцы для испытания на газопроницаемость имеют те же размеры, что и образцы для определения прочности смеси на сжатие, т.е. диаметр $50 \pm 0,2$ мм и высоту $50 \pm 0,8$ мм.

В настоящее время в литейных цехах и лабораториях на вышеприведенном принципе работают как механические (рис.7.13,а), так и электронные (рис.7.13,б) приборы для определения газопроницаемости, шкалы которых проградуированы в ед. газопроницаемости.



Рис. 7.13 Прибор для определения газопроницаемости формовочных и стержневых смесей: а) механический; б) электронный

Экологичность смесей определяется как при комнатной, так и при высоких температурах. Это условный параметр, который характеризует возможность использования смесей без ущерба для окружающей среды и людей как на стадиях смесеприготовления и формовки, так и в период заливки форм и охлаждения отливок. Немаловажным этот параметр является и при хранении и захоронении отработанных формовочных и стержневых смесей. В основу оценки экологичности смесей положены как различные методы химического анализа, так и такие современные физико-химические методы, как ИК-спектроскопический, хроматографический, ядерно-магниторезонансный и др. Только после заключения специальных служб, определяющих экологические параметры смесей, их можно использовать в процессах изготовления форм и стержней, а также устанавливать места хранения и захоронения отходов и отработанных смесей.

Экономичность тех или иных составов смесей во многих случаях определяет экономическую конкурентоспособность литейного производства в целом. В связи с этим при выборе того или иного формовочного материала, наряду с его техническими характеристиками, необходимо всегда учитывать и его стоимость. Только такой подход позволяет получать высококачественные формы и стержни с минимальными затратами, т.е. оптимизировать соотношение «качество-стоимость».

7.2. Контроль свойств смесей при высоких температурах

Особенности испытания при высоких температурах [22].

При заливке металла стенки формы и стержни подвергаются интенсивному прогреву. Различные участки формы и ее слои прогреваются в различной степени. Поэтому знание закономерностей изменения прочности смесей в нагретом состоянии представляет особый интерес, так как они характеризуют поведение смесей в условиях, близких к реальным.

При нагреве в смесях протекают различные процессы; одни из них способствуют увеличению прочности, другие – уменьшению. К первым относятся испарение растворителя, некоторые химические процессы, ко вторым – процессы выгорания связующего, расплавления и т.д. Напри-

мер, прочность смесей с жидким стеклом, нагретых до 200-3000 С, несколько выше исходной прочности вследствие дополнительного испарения влаги и упрочнения геля, связывающего зерна песка. При дальнейшем нагреве (до 400-5000 С) прочность начинает резко уменьшаться в результате обезвоживания геля до такого предела, при котором он теряет связующие свойства. При высоких температурах (8000 С и выше) смесь с жидким стеклом обладает практически нулевой прочностью, так как связующие (силикат натрия) расплавляется и связь между зернами песка разрушается.

Характер изменения прочности смеси в нагретом состоянии различен для разных смесей (для разных связующих и наполнителей), а также при разных температурах. Если, например, прочность смеси с органическими связующими при низких температурах будет возрастать при увеличении содержания связующего, то при высоких температурах возрастающие количества связующего в смеси не приведет к повышению прочности. В то же время большое значение имеет и скорость нагрева. Установлено, что прочность смеси при высоких температурах и быстром нагреве мало отличается от прочности при комнатных . В то же время медленный нагрев до высоких температур приводит к существенному изменению прочности различных смесей по сравнению с прочностью при комнатной температуре.

Прочность при сжатии при высоких температурах регламентируется ГОСТ 23409.8-78. При заливке металла стенки формы и стержни подвергаются интенсивному прогреву. При нагреве в смесях протекают различные процессы; одни из них способствуют увеличению прочности, другие – ее снижению. К первым относятся испарение растворителя, некоторые химические процессы, ко вторым – процессы выгорания связующего, расплавления отдельных компонентов смеси. Характер изменения прочности смеси в нагретом состоянии различен для разных смесей. Воздействие высоких температур сказывается прежде всего на поверхностных слоях формы; именно эти слои в период заливки испытывают наибольшие силовые воздействия. Смесей, обладающие повышенной прочностью при высоких температурах, обеспечивают сохранение конфигурации и размеров формы при заливке и во время затвердевания отливки. Повышенная прочность смесей позволяет предотвратить брак по пригару, песчаным раковинам и обвалам. Однако высокая сопротивляемость форм и стержней в период усадки отливки может привести к образованию в них горячих трещин. Метод определения предела прочности при сжатии при высоких температурах основан на определении сопротивления сжатию нагретого образца при приложении к нему нагрузки.

Поверхностная прочность форм и стержней при высоких температурах и связанная с ней осыпаемость являются одним из важных критериев оценки качества смесей, так как это свойство определяет в первую очередь опасность образования засоров в отливках. К сожалению, смеси на осыпаемость при высоких температурах в производственных условиях почти не испытываются, хотя методы и приборы для этого известны.

На рис.7.14 представлена схема одного из таких приборов [22]. Песчаный образец 1 вместе с предварительно установленной металлической втулкой уплотняется тремя ударами копра в гильзе. Втулка необходима для укрепления образца 1 к столику 2, который при помощи шестерен 3 и 4

вращается вокруг вертикальной оси. После установки образца силитовая печь 5, нагретая до требуемой температуры (максимальная температура 12000 С), опускается. Затем на образец опускается стержень 6 с грузом 8. К стержню 6 через шарнир прикреплена стальная круглая фреза 7 того же диаметра, что и образец 1. При вращении шестерни 3 фреза стирает верхний слой образца под давлением, создаваемым грузом 8. Величина давления составляет 0,025 кгс/см², скорость вращения шестерни 5 об/мин. Температура и время, в течение которого образец находится в печи до испытания, зависят от условий опыта.

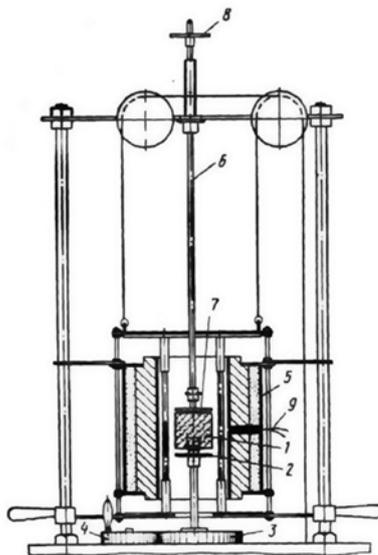


Рис. 7.14 Прибор для определения осыпаемости образца смеси при высоких температурах

Газотворная способность смеси определяет ее способность выделять газы при нагревании до высоких температур и является основным источником образования газовых дефектов в отливках. В связи с этим анализ газотворности как исходных материалов, так и смесей в целом, является необходимым процессом, особенно, при использовании наиболее газотворных песчано-смоляных смесей.

Определение газотворной способности обычно осуществляют с помощью прибора, схема которого представлена на рис.7.15.

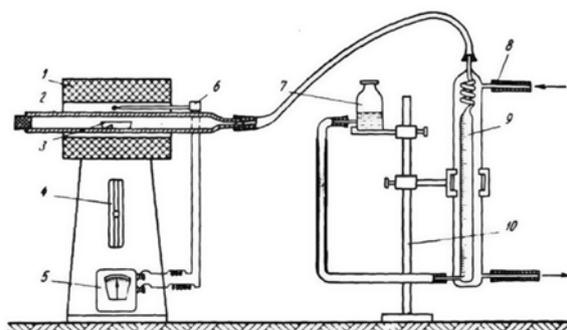


Рис. 7.15 Схема установки для определения газотворной способности формовочных материалов: 1- электрическая печь; 2- кварцевая трубка; 3- лодочка с навеской; 4- реостат печи; 5- гальванометр; 6- термопара; 7- уравнильный сосуд; 8- подвод охлаждающей воды; 9- мерная

бюретка с холодильником; 10- штатив.

Основа этой установки – трубчатая электрическая печь 1 (печь Марса), внутри которой находится кварцевая или формовочная трубка 2, имеющая внутренний диаметр 18-20 мм. Один конец трубки соединяется с водоохлаждаемой мерной бюреткой 9, а другой закрывается пробкой. Навеску смеси 3 грамма помещают в фарфоровую лодочку 3, которую, в свою очередь, устанавливают в трубку после достижения в ней температуры 10000 С. Выделяющийся из навески газ поступает в мерную бюретку 9, вытесняя из нее воду в уравнильный сосуд 7, укрепленный, как и бюретка, на штативе 10. В процессе проведения опытов уравнильный сосуд должен постепенно опускаться с тем, чтобы нивелировать уровень воды в бюретке и уравнильном сосуде.

Охлаждение водопроводной водой 8 поступающих в бюретку газов и нивелировка уровня воды в сосудах позволяют приводить газы практически к нормальным условиям.

Температура печи замеряется, как правило, платино-платинородиевой термопарой 6, связанной с гальванометром 5, и регулируется при помощи реостата 4. В процессе испытания смеси количество выделяющегося газа замеряется в мерной бюретке через 15, 30, 60, 90, 120, 180, 300 секунд. Если и после этого происходит выделение газов, то процесс измерения продолжается до практически полного их исчезновения. Газотворная способность выражается количеством (см³) газов, выделяемых 1 граммом смеси при нагреве ее до 10000 С.

Термические деформации и напряжения в смесях вызываются линейными и объемными изменениями в них при заливке форм жидким металлом. Величина термических деформаций в форме зависит от теплового расширения формовочных материалов, усадки смеси вследствие ее спекания и испарения влаги, выгорания органических добавок и расплавления связующих, модификационных и минералогических превращений. В результате перечисленных процессов может нарушиться сплошность поверхности формы, что вызовет образование дефектов отливки (ужимины, раковины) и повысит вероятность образования в ней трещин.

Термические напряжения измеряются на цилиндрических образцах различных размеров путем определения нагрузки, которую необходимо приложить для преодоления расширения образцов вдоль оси. Для этой цели служат специальные приборы – дилатометры (рис.7.16).

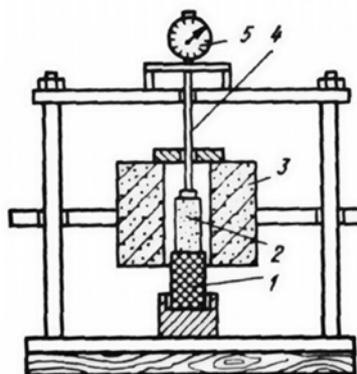


Рис.7.16 Схема дилатометра для определения деформации смеси при нагреве

Образец 2 устанавливают на специальную подставку 1 из огнеупорного материала и вводят в печь 3, нагретую до заданной температуры. Деформация образца при нагреве передается через кварцевый шток 4 на индикатор 5. Между опорным концом штока и образцом находится кварцевая прокладка. Подобные дилатометры позволяют изучать влияние на термическую деформацию состава смеси, уплотнения образца, температуры нагрева и т.п.

Возможны два варианта испытаний: 1) образец помещают в печь с заданной температурой, как бы имитируют работу смеси в реальной форме; 2) образец нагревается вместе с печью и деформация образца происходит при более равновесном состоянии.

В современных установках для замера деформаций образцов смеси предусмотрены автоматическое регулирование температуры в печи и запись деформации на ленту.

Исследуемые на дилатометре образцы испытывают свободные деформации, в то время как деформация реальных форм и стержней происходит при действии тормозящих факторов. Кроме того, образец по сечению прогревается неравномерно, поэтому результаты испытания являются относительными и усредненными.

Огнеупорность – свойство материала противостоять, не расплавляясь, действию высоких температур. При высокой огнеупорности формовочных смесей снижается вероятность образования пригара на отливках. Для определения этого параметра из испытуемой смеси изготавливаются специальные образцы в виде трехгранных пирамидок – пироскопов (рис.7.17), которые помещают в печь вместе со стандартными пироскопами с известной огнеупорностью.

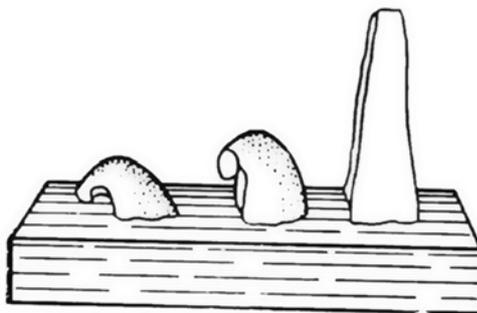


Рис.7.17 Пироскопы для определения огнеупорности формовочных песков

Температура, при которой вершина испытуемого пироскопа коснется его основания, принимается за огнеупорность смеси. При этом огнеупорность обозначается номером того стандартного пироскопа, с которым одновременно упала испытуемая пирамида.

Термостойкость – это время сохранения смесью прочностных свойств при определенных условиях нагружения и нагрева. Учитывая то, что это свойство зависит, в первую очередь, от вида связующего материала, то необходимость в его определении наиболее актуальна для песчано-смоляных смесей, у которых связующее подвергается при нагреве деструкции, приводящей к падению прочности смеси. Определения термостойкости осуществляют с помощью дилатометра (рис.7.16), в котором образец нагревают до температур 600-1000 С и нагружают усилием 0,15-0,45 МПа, имитирующим давление жидкого металла на смесь. В качестве примера в табл.7.1 приведе-

ны значения термостойкости (t_c) песчано-смоляных смесей с карбамидно-фурановым и фенолформальдегидным связующими материалами [14].

Таблица 7.1

Термостойкость песчано-смоляных смесей

Температура нагрева образцов, 0С	600	800	1000	1200
Термостойкость смеси с карбамидно-фурановой смолой, t_c , с	260	137	74	70
Термостойкость смеси с фенолформальдегидной смолой, t_c , с	290	106	28	9

Податливость определяется степенью механического торможения усадки отливки, т.е. способностью нагретой смеси деформироваться под определенным давлением. Сопротивление смеси к деформации при охлаждении отливки может вызывать образование в ней горячих трещин. Стандартные методы определения податливости смеси отсутствуют. В качестве ориентировочного критерия податливости может служить прочность смеси при повышенных температурах. Для определения степени податливости смесей в условиях, близких к действительным, используются отливки простой конфигурации, в которых создается торможение ее усадке со стороны формы или стержня. Однако следует учитывать, что податливость это комплексное свойство, зависящее не только от свойств смеси (прочности, теплопроводности и т.п.), но и свойств заливаемого расплава (температуры и интервала затвердевания, прочности и пластичности металла при высоких температурах и т.д.), условий заливки формы (температуры и скорости заливки, температуры формы и стержня) и от конструкции отливки. Поэтому, говоря о податливости смеси, необходимо всегда оговаривать вышеперечисленные параметры и условия изготовления отливки.

Долговечность - способность смеси сохранять свои свойства при многократном нагреве. Долговечность зависит от физических и химических свойств отдельных компонентов, входящих в состав смеси.

Процессы, происходящие в формовочных и стержневых смесях при заливке жидкого металла, практически необратимы. Некоторые виды смесей (песчано-глинистые) после ввода в их состав воды частично восстанавливают свои первоначальные свойства. Учитывая то, что именно песчано-глинистые смеси многократно находятся в обороте, и все их компоненты претерпевают знакопеременные нагрузки, долговечность этих смесей должна регулярно контролироваться и регулироваться введением новых свежих ингредиентов.

В литейной практике количественная оценка долговечности определяется по формуле:

$$D = \frac{\sigma_{с.ж}^3}{\sigma_{с.ж}} \cdot 100, \% \quad (7.11)$$

где $\sigma_{сж}$ – среднее арифметическое значение трех определений предела прочности при сжатии свежеприготовленной смеси, Па; $\sigma_{3сж}$ - среднее арифметическое значение результатов определения предела прочности при сжатии смеси после трехкратного нагрева, Па.

Выбиваемость – степень трудности удаления стержней или частей формы из остывшей отливки, зависит от многих факторов и является одним из критериев технологичности смеси. В практике литейных заводов наибольшее применение для определения выбиваемости смесей получил метод ЦНИИТМАШ. Выбиваемость смесей оценивают по работе, затраченной на пробивку стандартного образца, изготовленного из исследуемой смеси. Образец предварительно прокаливается в течение 1 часа при заданной температуре и охлаждается вместе с печью. Охлажденный образец вставляется в специальную оправку и на лабораторном копре, оснащенный специальным бойком, пробивается на всю глубину. Работа выбивки определяется по формуле:

$$A = n \cdot G \cdot h \quad (7.12)$$

где n – число ударов, необходимое для пробивки образца; G - масса падающего груза, кг; h - высота падения груза, м.

Следует различать выбиваемость смеси, определяемую на образцах, и выбиваемость реальных стержней и форм. Если в первом случае разрушается образец, равномерно прогретый по всему объему, то во втором – стержень в различных его местах имеет неравномерную температуру, зависящую от направления теплового потока. В связи с этим при анализе реальной выбиваемости смеси необходимо иметь данные о температурах прогрева стержня по его сечению, и именно эти значения использовать при прогреве образцов до начала их испытания на выбиваемость.

Регенерируемость смесей определяет их способность в результате специальной обработки очищать зерна наполнителя от поверхностных пленок связующих материалов, продуктов их термодеструкции, специальных добавок, входящих в состав смеси и т.д. Учитывая то, что регенерированными песками можно заменить в смесях значительную часть свежих наполнителей, регенерируемость смесей является весьма важным свойством, в первую очередь, с точки зрения экономичности и экологичности смесей. В главе 12 более подробно изложены способы регенерации различных смесей и методы контроля качества регенератора.

Теплофизические свойства смесей, к которым относятся теплоемкость, теплопроводность, теплоаккумулирующая способность и температуропроводность, активно влияет на процессы взаимодействия расплава с материалом формы, кристаллизацию и охлаждение отливки и зависят от природы огнеупорного наполнителя, состава смеси и степени ее уплотнения.

В связи с этим, применение формовочных материалов с различными теплофизическими свойствами является одним из наиболее эффективных средств регулирования как качества поверхности, так и структуры и механических свойств отливок.

Основными теплофизическими константами являются: коэффициент теплопроводности λ , объемная теплопроводность C ($C = c \cdot \gamma$, где c – удельная теплоемкость, γ - плотность), коэффициент теплоаккумулирующей способности «b» и коэффициент температуропроводности «a».

$$b = \sqrt{\lambda \cdot c \cdot \gamma} \quad (7.13)$$

$$a = \frac{\lambda}{c \cdot \gamma} \quad (7.14)$$

Линейная форма в тепловом отношении представляет собой анизотропное тело, тепловые свойства которого заметно изменяются при изменении температуры, которой соответствуют вполне определенные истинные значения теплофизических констант. Величины теплофизических коэффициентов также зависят от температуры и типа заливаемого сплава, толщины стенки отливки.

Коэффициент теплопроводности λ определяется удельным тепловым потоком (количеством теплоты на единицу поверхности), направленным по нормали к поверхности источника тепла, при изменении на 10 С на единицу длины. Таким образом, теплопроводность характеризует процесс передачи тепла в исследуемом веществе. Учитывая то, что формовочная смесь является многокомпонентной дисперсной системой, в которой теплопередача является сложным процессом, состоящим из более простых, накладывающихся и действующих друг на друга процессов теплопроводности, излучения и конвекции. Измеряется теплопроводность с помощью специальных приборов, описанных в [22].

Теплоемкость измеряется количеством теплоты, которое необходимо сообщить телу для увеличения его температуры на 10 С.

Таким образом, теплоемкость характеризует способность вещества аккумулировать тепло. Учитывая то, что формовочные смеси, а, особенно, их наполнители имеют низкую теплопроводность, в калориметр для определения теплоемкости весьма трудно установить равновесные условия, что делает практически невозможным использование калориметрического метода для изучения теплоемкости формовочных смесей. В связи с этим для определения этого параметра используются косвенные методы, позволяющие вычислять коэффициент теплоемкости по экспериментально найденным другим теплофизическим характеристикам.

Теплоаккумулирующая способность литейной формы b является основной физической константой, определяющей интенсивность процесса охлаждения отливки. Изменением величины коэффициента теплоаккумулирующей способности формовочных материалов можно в широких пределах изменять скорость кристаллизации отливки и тем самым эффективно воздействовать на процесс ее формирования. Применение формовочных смесей различных составов дает возможность изменять коэффициент теплоаккумулирующей способности от 10 до 55 ккал/(м² · ч^{1/2} · град). По данным профессора А.И.Вейника для неметаллической формы изменение коэффициента b в 3,8 раза сопровождается ростом скорости затвердевания в 14,4 раза.

Коэффициент температуропроводности a формы характеризует температурное поле, поэтому для изучения процесса перераспределения температуры в форме необходимо знать величину коэффициента a .

Как коэффициент теплоаккумулирующей способности, так и коэффициент температуро-

проводности формы или стержня являются расчетными величинами (7.13, 7.14), для определения которых с помощью специальных приборов [22], работающих в стационарных условиях измеряются все необходимые экспериментальные данные.

8. ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ СМЕСЕПРИГОТОВЛЕНИЯ И МЕТОДЫ ИХ КОНТРОЛЯ

Процесс приготовления смесей для разовых форм и стержней заключается в смешивании твердых (наполнитель) и жидких (связующая композиция) составляющих. При перемешивании составляющих на поверхности частиц наполнителя образуются пленки связующего, связывающего между собой смежные зерна. Связывание разрозненных зерен наполнителя в единую систему (смесь) обусловлено возникновением сил сцепления между поверхностью зерен и пленкой связующего (адгезией), а также наличием сил связи между частицами самого связующего вещества (когезией).

Применительно к условиям приготовления формовочных и стержневых смесей процесс смесеприготовления может быть условно разделен на собственно перемешивание, обволакивание и активацию, которые в зависимости от режима совершаются последовательно или одновременно. Смесеобразование обычно сопутствуют весьма важные в технологическом отношении физико-химические явления.

Так, при смешивании кварцевого песка с водой ее молекулы ориентируются определенным образом по отношению к ионам, расположенным на поверхности зерен кварца, покрывая их слоем «жесткой» воды, образуя водородные связи. При сближении увлажненных зерен песка водные оболочки вступают в электростатическое взаимодействие, связывая между собой эти зерна.

Еще более сложные процессы происходят при взаимодействии наполнителя с многокомпонентными связующими: бентонитовыми, смоляными, жидкостекольными и др. В идеальном случае при смешивании каждое зерно наполнителя должно быть окружено оболочкой связующего вещества. Интенсивность перемешивания покрытия (обволакивания) и активации определяется физико-химическими свойствами компонентов, конструкцией рабочих органов смесителя и интенсивностью перемешивания (числом уплотнений и разрыхлений каждого элемента смеси в единицу времени).

8.1. Формирование структуры и свойств формовочной смеси в процессе смесеприготовления

В общем случае приготовление формовочной смеси представляет собой процесс образования термодинамически устойчивой скелетной системы коагуляционного типа. При неизменном составе и отсутствии химических взаимодействий она обратима по прочности, т.е. может многократно разрушаться и восстанавливаться. Таким образом, процесс перемешивания есть непрерывное разрушение и образование коагуляционных контактов, которое сопровождается ростом межфазной поверхности раздела «связующее – наполнитель» за счет более равномерного распределения связующего по объему смеси (увеличение количества контактов) и более полного обволакивания зерен наполнителя (увеличение площади контакта). Параллельно из отдельных компонентов жидкой фазы – дисперсионной среды (связующее, специальные добавки, вода и т.д.) идет образование связующей композиции – суспензии, эмульсии, коллоидного раствора и своего рода механическая активация связующего. Образование гомогенной связующей композиции и ее равномер-

ное распределение по объему смеси происходят со значительным опережением процесса образования равномерной пленки связующего на поверхности зерна наполнителя и активации связующего (рис.8.1, а, б).

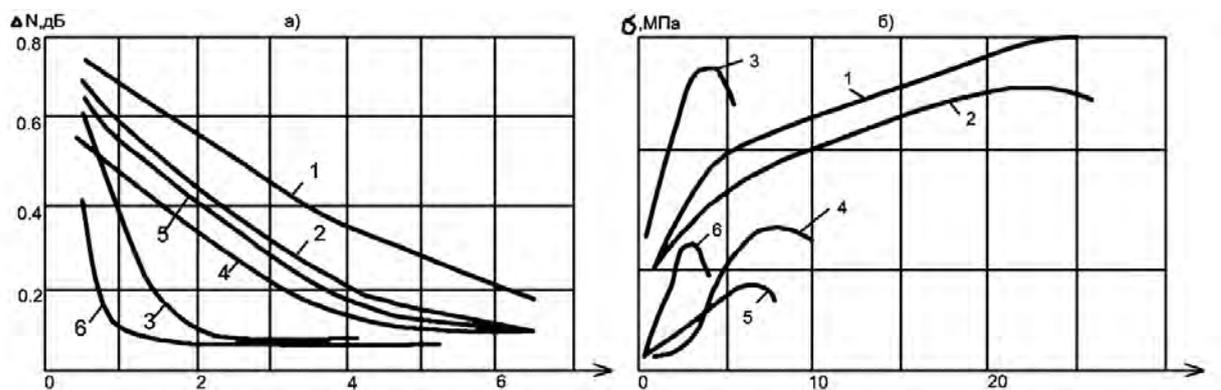


Рис. 8.1 Влияние типа смесителя и состава смеси на процесс смесеприготовления:

а – распределение связующего в объёме смеси; б - достижение максимальной прочности;

1–3 - ПГС (бентонит-8%, влажность-4%; 4-6 –жидкостекольная смесь

Оценка равномерности распределения связующего (рис.8.1, а) осуществлялась с помощью лабораторного СВЧ-влажметра ИВЛ-1 (рис.7.2) по максимальному отклонению от среднего значения уровня поглощения микроволнового сигнала (ΔN) в различных участках исследуемого объема смеси. Оценка степени распределения связующего и момента завершения пленкообразования на поверхности зерен наполнителя осуществлялась фиксированием достижения максимальной прочности (рис.8.1, б). Как видно из рисунка, разница во времени между окончанием распределения связующего по объему смеси и моментом завершения процесса обволакивания связующим поверхности зерен наполнителя характера для любых смесей и всех типов смесителей. Эта разница тем больше, чем выше вязкость и собственная структурная прочность связующего.

Оба названных процессов и увеличение межфазной поверхности раздела и образование связующей композиции в соответствии с законами термодинамики происходят с поглощением энергии. При этом второй процесс (образование связующей композиции) энергетически существенно менее емкий и в меньшей степени оказывает влияние на кинетику смесеобразования. Энергозатраты в процессе перемешивания в первую очередь зависят от реологических характеристик (вязкости) связующей композиции и условий смачивания на поверхности раздела «связующее – наполнитель». Одним из критериев качества перемешивания и энергоемкости процесса может служить число контактов, образовавшихся в единице объема смеси уплотнения (рис.8.2).

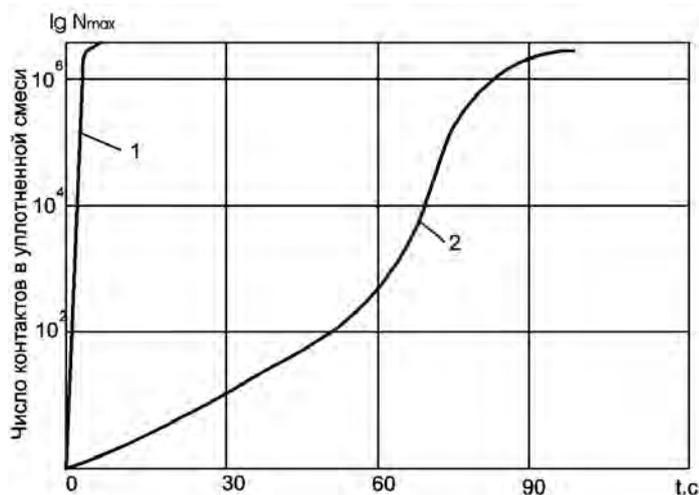


Рис 8.2 Кинетика образования коагуляционных контактов: 1- жидкие связующие (скоростной шнековый смеситель); 2- глинистая суспензия (бегуны периодического действия)

Из рисунка видно, что приготовление песчано-глинистых смесей требует существенно больших энергозатрат, чем песчано-смоляные или жидкостекольные смеси, что объясняется низкой структурной вязкостью смоляных и жидкостекольных связующих по сравнению с глинистыми.

При смешивании происходит равномерное распределение отдельных компонентов смеси и формирование на поверхности наполнителя оболочки связующего. На этой стадии создается структура, качество которой наряду со свойствами исходных материалов определяют свойства упрочненной смеси.

Силы адгезии и когезии связующего, находящиеся в функциональной зависимости от сил его поверхностного натяжения, оказывают решающее влияние на качество структуры смеси. Все литейные связующие, несмотря на различную природу, обладают адгезией к наполнителям. Наличие этих сил позволяет сформировать оболочку из связующего материала вокруг зерна наполнителя, в противном случае можно получить только механическую смесь нескольких компонентов с неупорядоченной структурой.

Исходя из принципов термодинамического равновесия системы при смачивании, наиболее рациональной последовательностью смешивания формовочных материалов является:

1. Первым после наполнителя вводится твердый порошкообразный материал (глина, нефелиновый шлам, маршалит и др.). При смешивании этот материал вследствие возникновения поверхностного электростатического заряда (трибозффекта) равномерно распределяется по поверхности наполнителя при минимальных энергозатратах.

2. Вторым вводится жидкое связующее. Если связующее состоит из нескольких компонентов, то первым из них вводится материал, обладающий меньшим краевым углом смачивания.

3. Последующее распределение вещества с большим краевым углом смачивания требует меньших затрат энергии, поскольку оно происходит по слою жидкости, функционирующему как смазка.

При соблюдении этих условий энергозатраты и, следовательно, время перемешивания будут минимальными. Состояние системы приближается к термодинамическому равновесию, что позволяет достичь экстремальных значений свойств смеси после ее упрочнения. При нарушении этих условий, например для улучшения пыления, что часто происходит в реальных условиях, глина вводится в песок после воды, время перемешивания увеличивается и уменьшается прочность высушенной смеси [5].

Весьма важными технологическими факторами, определяющими как эффективность процесса смесеприготовления, так и качество смеси, является количество в ней связующего материала, а также длительность перемешивания компонентов. И в том, и в другом случае требуется соблюдение оптимальных условий, которые определяются как видом связующего материала, так и типом смесителя. Говоря об оптимальности длительности перемешивания компонентов, следует иметь в виду, что максимально высокие свойства смесь приобретает, как это было указано в гл.1, только в период равномерного распределения пленки связующего по поверхности зерен наполнителя. Увеличение продолжительности смешивания сверх оптимального приводит к тому, что получаемая системой энергий начинает расходоваться не на формирование требуемой структуры смеси, а на удаление воды или растворителя из пленки связующего. Это приводит к появлению в связующей системе внутренних напряжений, ослабляющих когезионные и адгезионные связи и, как следствие этого, падению прочности и других физико-механических свойств приготавливаемых смесей.

Аналогичная экстремальная зависимость существует между прочностью смеси и количественным содержанием в ней связующего материала, при малых количествах которого значительная часть зерен наполнителя не покрыта пленкой связующего и смесь имеет недостаточную прочность. Только при достижении в смеси оптимального количества связующего происходит формирование его пленки, равномерно распределенной по поверхности зерен наполнителя (рис.8.2,б), создание межзеренных манжет связующего и, как следствие этого, приобретение смесью максимально высокой прочности.

8.2. Системы смесеприготовления

В соответствии с существующими положениями смесеприготовления представляет собой совокупность разнонаправленных деформаций, среди которых можно выделить:

- 1) образование в массе смеси скользящих друг по другу слоев (плоскостей) – сдвиговые деформации (срезающее смешивание);
- 2) перемешивание групп (микрообъемов), частиц из одного положения в другой – конвективное смешивание;
- 3) перемена позиций отдельными частицами, переходящими из слоя в слой – диффузионное смешивание;
- 4) рассеяние частиц при соударении или ударах о стенки смесителя – ударное смешивание;
- 5) деформация и растирание слоя смеси и отдельных частиц – измельчение или разрушающие деформации.

Первые четыре вида деформаций играют положительную роль. Последний, как правило, является следствием несоблюдения оптимальных параметров длительности перемешивания компонентов. Наиболее эффективным является тот процесс смесеприготовления, который сочетает в себе все виды смешивания и исключает деформации разрушения.

Все разнообразие известных и применяемых в той или иной мере смесителей можно классифицировать по виду воздействия рабочего органа на частицы перемешиваемого материала (рис.8.3).

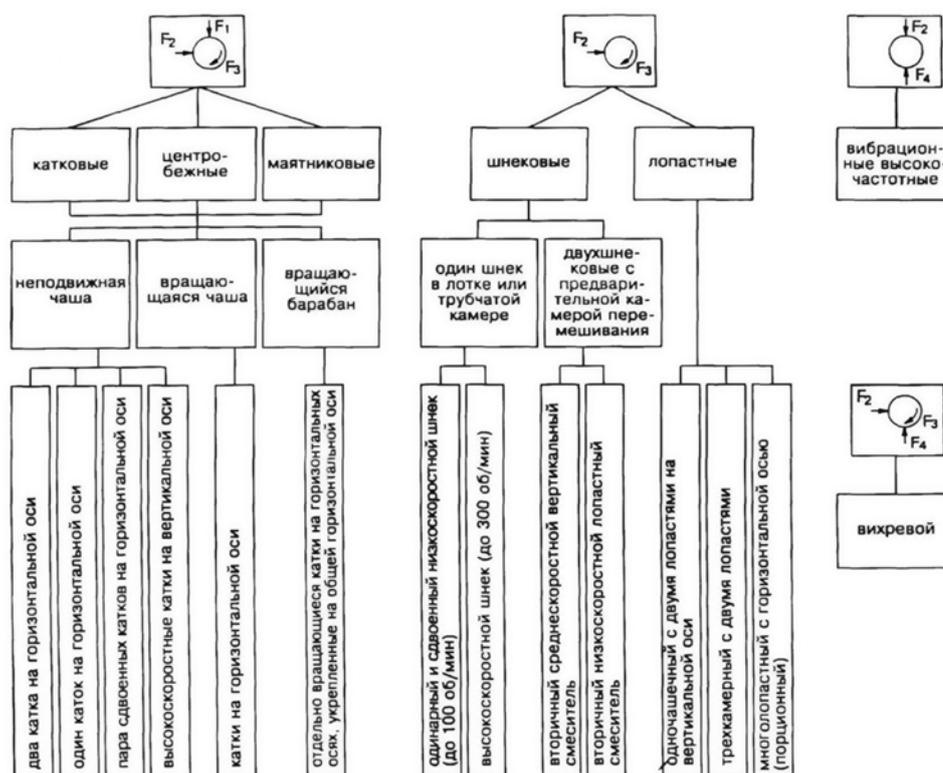


Рис. 8.3 Классификация смесителей по типу воздействия на частицы наполнителя.

Одинарные двухкатковые смесители с горизонтальной осью вращения катков и неподвижной чашей. Основной конструкции является траверса, жестко связанная с ведущим валом, на которой монтируются катки, скребки и плужки. Привод смесителя, мотор и редуктор обычно монтируются под чашей. Загрузка компонентов формовочной смеси осуществляется сверху через специальное отверстие, имеющееся в крышке чаши. Готовая смесь выгружается через специальный люк, находящийся снизу чаши или сбоку.

В смесителя такого типа на смесь воздействуют массивные вращающиеся катки. При этом смесь сжимается и частично выдавливается из-под катка, глинистая составляющая под воздействием катка деформируется и распределяется в объеме смеси. Из-под катков смесь попадает на плужки, которые, подымая ее, вновь подают на каток. Плужки также перемешивают смесь, переворачивая ее, тем самым улучшая распределение компонентов во всем обрабатываемом объеме. Большое значение для получения качественной смеси имеет расположение катков и плужков, а также зазор между движущимися частями и чашей. Ряд моделей оснащен регулируемыми плуж-

ками и специальными пружинами или механизмами, обеспечивающими изменение нагрузки на катки.

Смесители данного типа используются для периодического приготовления песчано-глинистых смесей как в цеховых лабораториях, так и в крупных смесеприготовительных системах. В настоящее время это самый используемый тип смесителей в отечественных литейных цехах.

Однокатковые смесители с неподвижной чашей. Основная модель этой группы подобна смесителям предыдущей группы, но траверса имеет другую конструкцию и несет на себе только один каток. На противоположной стороне траверсы находится рычаг со скребком и плугом, которые перемешивают смесь и подают ее под каток для последующего перетиравания. Конфигурация скребка и плуга меняется в зависимости от типаготавливаемой смеси. Данный тип смесителей более универсален, и его можно использовать как для приготовления песчано-глинистых смесей, так и для смесей на масляных, силикатных и смоляных связующих.

Сдвоенные смесители с горизонтальной осью вращения катков фактически представляют собой сдвоенные смесители первой группы. Их неподвижная чаша в плане имеет вид двух окружностей, образующих восьмерку. Подвижные траверсы, находящиеся в каждой чаше, несут по два вращающихся катка, плуги и скребки. Траверсы вращаются в противоположных направлениях. Компоненты формовочной смеси загружаются в одну чашу, а готовая смесь выгружается из другой. Время нахождения (перемешивания) в чаше регулируется шиберным устройством, расположенным перед люком выгрузки смеси. Увеличивая или уменьшая сечение выпускного отверстия, можно уменьшить или увеличить время нахождения смеси в смесителе и тем самым варьировать условия перемешивания компонентов в зависимости от типа и количества вводимой в смесь связующей композиции.

Смесители, относящиеся к этой группе, обладают высокой производительностью и предназначены для непрерывного приготовления значительных объемов песчано-глинистых смесей в комплексно-механизированных и автоматизированных системах смесеприготовления для высокопроизводительных автоматических линий с часовой потребностью формовочной смеси более 50 т.

Катковые одночашечные смесители (бегуны) с горизонтальной осью вращения катков, пожалуй, самые распространенные в странах СНГ установки для приготовления формовочных смесей. Однако они имеют ряд существенных недостатков – высокую относительную энергоемкость, резкое снижение производительности при приготовлении высокопрочных смесей. Главный же недостаток – перетирание, дробление и, как следствие этого, изменение зерновой основы смеси.

Скоростные смесители с вертикальной осью вращения катков сконструированы таким образом, что вертикальные оси катков закреплены на вращающейся траверсе, на которой также смонтированы плужки.

При вращении траверсы катки центробежной силой прижимаются к чаше и за счет трения вращаются. Плужки подхватывают смесь, находящуюся на днище чаши, и направляют ее под катки. Катки и внутренняя вертикальная поверхность чаши имеют резиновое покрытие для снижения износа и предотвращения дробления зерновой основы формовочной смеси. Компоненты смеси

загружаются через специальное загрузочное отверстие в крышке смесителя, а готовая смесь выгружается через боковую дверцу, оснащенную пневмоприводом.

Поскольку смешивающие катки имеют значительные скорости вращения, формовочная смесь в процессе приготовления нагревается. Поэтому в конструкцию смесителей внесены элементы, обеспечивающие охлаждение смеси потоком воздуха, который подается в смеситель вентилятором низкого давления, захватывается элементами вращающейся траверсы и, проходя через разрыхленную смесь, охлаждает ее. Пылевидные частицы смеси, выносимые воздухом, управляют зонтом, расположены над смесителем.

Высокая скорость вращения смешивающих элементов и турбулентность потока смеси позволяют сократить время, необходимое для придания смеси требуемых технологических свойств. Однако неудобство и сложность обслуживания снижают потребительские свойства этих смесителей.

Смесители с вращающимися лопастями и высокоскоростными мешалками при неподвижной чаше. В данную группу входят высокопроизводительные смесители, имеющие трех- или четырехлопастные ножи, которые приводят во вращение со средней скоростью при помощи специального двигателя и коробки передач, смонтированных на основании смесителя.

Вращающиеся от центрального вала лопасти подают смесь на расположенные над ними высокоскоростные мешалки, которые разминают и разрыхляют смесь.

Смесители обеспечивают высокие скорости и интенсивность перемешивания, но требуют использования двигателей повышенной мощности. Применяются для приготовления больших объемов формовочной смеси с глинистым связующим, а также для подготовки холоднотвердеющих пластинчатых смесей.

Барабанные смесители, совмещающие катки и мешалки, отличаются тем, что смешивание компонентов производится внутри одного вращающегося барабана, установленного на ролики. Внутри барабана смонтирован свободно вращающийся длинный каток, что обеспечивает перемещение смеси относительно барабана в зоне выгрузки. Над мешалкой смонтирован скребок, очищающий поверхность барабана. Компоненты смеси подаются с одной стороны барабана, а готовая смесь выгружается с другой. Подобной конструкции смесители обеспечивают как смешивание, так и разрыхление смеси в непрерывном потоке и используются для приготовления значительных объемов формовочной смеси при непрерывном ее приготовлении в механизированных смесеприготовительных системах.

Однолотковые высокоскоростные шнековые (до 300 об/мин) смесители по сравнению со смесителями вышеуказанной группы имеют большую скорость вращения шнека, что обуславливает необходимость изменения формы и расположения лопастей на шнеке.

Распределение связующего в смеси осуществляется под действием ножей шнека, перемешивающих смесь в лотке вперед и в сторону со смещением к разгрузочному концу. Связующее и катализатор вводятся через инжекционные насадки, расположенные сбоку лотка. Высокая скорость позволяет как использование в смеси высоковязких связующих материалов, так и обеспечивать уменьшение длительности процесса смесеприготовления.

Смесители данной группы наиболее пригодны для приготовления стержневых смесей с химически-твердеющим связующим.

Смесители с низкоскоростным двойным шнеком отличаются от однолоткового конструкцией лотка и смешивающих элементов. В широком лотке размещены два шнека, вращающиеся в противоположных направлениях, которые перемещают смесь в центр лотка, где она смешивается со связующим.

Смеситель как правило используется для смесей с химически-твердеющим связующим, при приготовлении как пластичных, так и жидких (наливных) смесей.

Низкоскоростной шнековый порционный смеситель состоит из лотка с 2-х секционным шнеком. Одна секция шнека – правосторонняя, вторая – левосторонняя. Смесь постоянно перемещается в центр и затем подается снова к периферии.

Разрыхление и перемешивание связующего с песком осуществляется за счет перемещения смеси навстречу друг другу противоположными витками шнека. Время перемешивания регулируется оператором и может изменяться в зависимости от используемого типа связующего.

Смесители в течение длительного времени использовались для приготовления смесей с масляными связующими, в настоящее время их использование сокращается.

Роторные смесители на базе вращающейся чаши. В смесителях данной группы для перемешивания компонентов смеси используются активные смешивающие органы, имеющие самостоятельные приводы.

Чаша приводится во вращение при помощи кольцевой шестерни и двигателя с коробкой передач, смонтированных на основании смесителя. На раме над чашей установлены роторы и их приводы. Один ротор представляет собой относительно небольшой высокоскоростной блок лопастного типа. Другой, имеющий меньшую скорость, оснащен смешивающими ножами в виде скребков и плужков. Роторы вращаются в противоположные вращению чаши стороны. Компоненты смеси загружаются сверху и после смешивания разгружаются через днище чаши.

Смесители данной конструкции используются для приготовления сырой формовочной смеси в механизированных и автоматизированных смесеприготовительных отделениях.

Вибрационные смесители наиболее эффективны для приготовления высококачественных холоднотвердеющих стержневых смесей, имеющих невысокую сырую прочность. Принцип действия такого смесителя основан на том, что его рабочая камера жестко связана с вибрационным столом, который с помощью эластичных несущих штоков крепится к основанию. Стол связан с эксцентриковым приводом, который обеспечивает передачу круговых вибрационных колебаний в горизонтальной плоскости столу и закрепленной на нем камере. Частота круговых колебаний составляет 2000-2000 мин⁻¹.

Под действием высокочастотной вибрации каждая частица наполнителя в рабочей смесительной камере получает вращательное и поступательное движения в горизонтальной плоскости, а смесь в целом переходит в псевдооживленное состояние. Для эффективного смешивания жидких добавок с наполнителем используются стационарные лопасти специальной конструкции, которые

установлены вертикально и жестко закреплены в днище смесительной камеры. Основным недостатком таких смесителей является их низкая эффективность при приготовлении песчано-глинистых смесей, особенно, имеющих высокие прочностные показатели. Поэтому область применения вибрационных смесителей ограничена только приготовлением песчано-смоляных смесей, имеющих низкую сырую прочность.

Высокоскоростные вихревые (турбинные) смесители в настоящее время являются наиболее экономичными и высокоэффективными смешивающими агрегатами, из которых можно выделить два основных типа:

- с неподвижной чашей и вращающимся водилом, на котором размещается одна или две высокоскоростные турбины (рис.8.4);

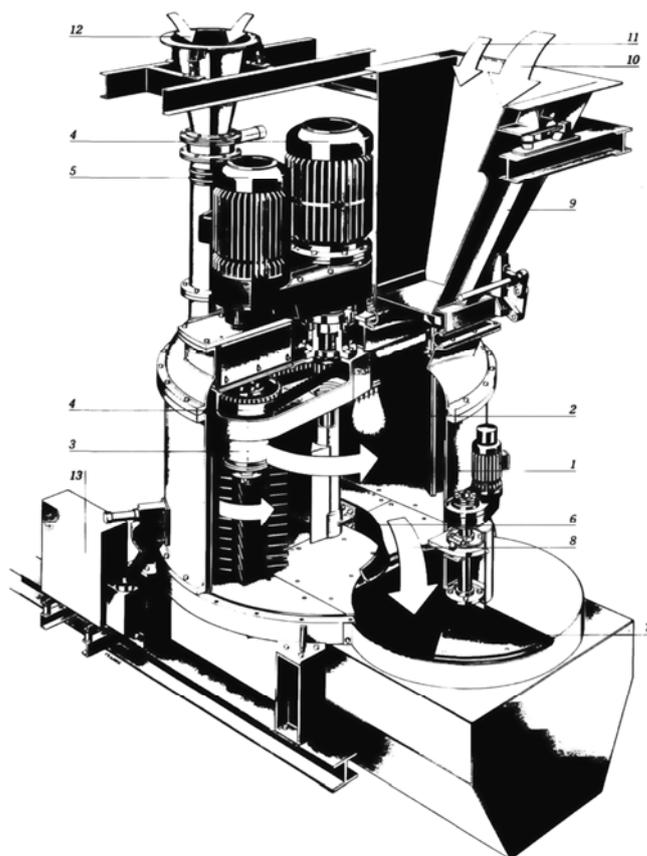


Рис. 8.4 Вихревой смеситель фирмы DISA-GF:

- 1- неподвижная чаша; 2- скребок; 3- высокоскоростная турбина; 4- привод турбины; 5 - электродвигатели привода; 6 - плужок; 7 - разгрузочное окно;
8- приготовленная смесь; 9- бункер свежего песка (11) и оборотной смеси (10); 12 - добавки в смесь; 13- мультиконтроль

- второй тип – смесители с вращающейся чашей и неподвижным водилом, на котором (или непосредственно на крышке смесителя) крепится высокоскоростная турбина и скребки (рис.8.5).

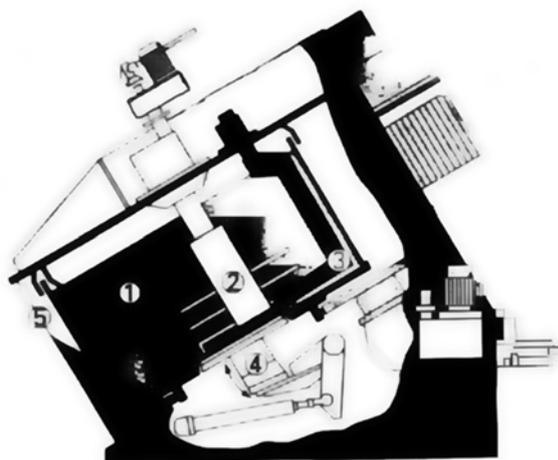


Рис. 8.5 Смеситель «EVACTERM» фирмы «EIRICH»:

1- вращающаяся чаша; 2- неподвижная высокоскоростная чаша; 3- плужок; 4- система разгрузки смесителя; 5- статичный вакуум прочный корпус

Получаемая формовочная смесь отличается высокой степенью гомогенности и безупречным покрытием каждого зерна пленкой связующего материала. Турбинные смесители являются надежными устройствами для получения высококачественной смеси с постоянными характеристиками.

Мощная турбина и плужок вращаются с оптимальной скоростью Турбина снабжена износостойкими легко заменяемыми лопастями. В процессе перемешивания плужки обеспечивают равномерное перемешивание всего объема смеси. Конфигурация перемешивающих устройств гарантирует интенсивное вращение смеси, таким образом, что каждое зерно покрывается одинаково ровным слоем связующих веществ и добавок. Вода подается внутрь смесителя таким образом, что она быстро и равномерно распределяется по всему объему, что способствует ее интенсивному взаимодействию с бентонитом и повышению его связующей способности. Последним движением являются созданные фирмой «EIRICH» вакуумируемые смесители (рис.8.5), в которых перемешивание компонентов осуществляется в вакуумируемом пространстве, создаваемом в корпусе 5 (рис.8.5). Это позволяет не только на 20-30% интенсифицировать процесс смесеприготовления, но и на 15-20% повысить прочностные показатели смеси.

Процесс перемешивания в общем виде можно представить уравнением:

$$U_{пер} = \eta (A_n m + A_{ког} S m) \tau \quad (8.1)$$

где $U_{пер}$ – общая энергия процесса; η - КПД смесителя; A_n – удельная работа перемещения единичной массы смеси; $A_{ког}$ - удельная работа когезии; m - масса смеси; S - удельная поверхность элементарного объема смеси; τ - время перемешивания.

Анализ приведенной зависимости показывает, что энергия, затрачиваемая на смешивание в единицу времени, зависит только от массы смеси и сил когезии. Особенности конструкции смесителя определяют его КПД. Если время τ понимать как интервал, необходимый для получения сме-

си требуемого качества, то по $U_{пер}$ можно судить об эффективности того или иного процесса перемешивания. Рассматриваемая зависимость является универсальной, она не только характеризует кинетику процесса перемешивания, но и устанавливает связь между характеристиками смеси и типом смесителя.

Однако, как выше было показано, большинство существующих смесителей имеют недостатки. Некоторые из них не дают нужной степени однородности, другие экономически невыгодны из-за низкого КПД или из-за быстрого абразивного износа трущихся частей (лопастей, обечайки, катков и т.д.) смесителя. Одним из отрицательных факторов, присущих Катковым смесителям, является разрушение зерен наполнителя, что соответственно приводит к повышению запыленности и ухудшению газопроницаемости и формуемости смеси.

Абстрагируясь от конструктивных особенностей смесителей, сравнительный анализ энергозатрат ($U_{пер}$), необходимых для приготовления 1 кг смеси оптимального качества, показал (табл.8.1), что наиболее эффективным является лопастной смеситель с вертикально расположенным валом, который как раз является моделью вышеприведенного (рис.8.4) вихревого смесителя.

Таблица 8.1

Удельные энергозатраты $U_{пер}$ на приготовление смеси в смесителях различного типа

Вид смеси	Тип смесителя, $U_{пер}$, кДж		
	Катковый	Лопастной	
		с горизонтальным валом	с вертикальным валом
Песчано-глинистая (ПГС)	96	240	21,6
Пластичная самотвердеющая смесь (ПСС)	72	120	14,4
Жидкостекольная для CO ₂ -процесса	96	120	14,4
Формовочная смесь для тепловой сушки	192	240	14,4

Если речь вести о сравнении процессов приготовления формовочных и стержневых смесей, то даже, исходя из данных, представленных в табл.8.1, следует, что приготовление формовочных смесей является наиболее энергоемким процессом. Связано это, в первую очередь с тем, что в стержневых смесях, как правило, используются жидкие связующие материалы, которые значительно легче распределять по поверхности зерен наполнителя, чем глиняные связующие. Кроме того, формовочные смеси, особенно единые, в качестве основного наполнителя содержат обратную смесь, которую до перемешивания с другими компонентами, следует подвергать ряду технологических операций, направленных на то, чтобы сделать этот многократноиспользуемый материал кондиционным наполнителем единых формовочных смесей (ЕФС). Учитывая это, алгоритм или блок-схему системы подготовки материалов для приготовления ЕФС можно представить следующим образом (рис.8.6). Выбитая из опоки смесь попадает на первую операцию – магнитную сепарацию, направленную на отделение крупных металлических включений. Как правило, этот процесс обслуживают ленточные сепараторы, расположенные над транспортером с обратной смесью

и обеспечивающие удаление металлических включений из потока смеси. После этого перемещающаяся по транспортеру смесь подвергается предварительному увлажнению и разрыхлению с помощью дезинтегратора или аэратора и окончательной магнитной сепарации. Затем смесь попадает в систему полигональных сит, в которых можно регулировать в соответствии с техническими требованиями размер отверстий ситового полотна.

Все комья смеси, превышающие требуемые размеры, представляют собой отработанный материал, который поступает в бункер отходов. Заключительной стадией подготовки оборотной смеси является ее охлаждение и гомогенизация. Как правило, эти операции осуществляются в установках, работающих по методу конвенционального воздушного охлаждения, в которых используют охладитель с псевдоожиженным слоем периодического или непрерывного действия. Следует отметить, что все устройства, начиная от магнитной сепарации и включая охлаждение смеси, оснащены системой отсоса пыли, что делает возможным до минимума свести содержание глинистой составляющей в готовой оборотной смеси.

После такой подготовки оборотная смесь дозируется и подается в смеситель, куда также поступают и другие отдозированные компоненты (свежий кварцевый песок, бентонитовый порошок, вода, угольная пыль и технологически необходимые добавки). Обеспечение высокого качества требует оптимального контроля параметров готовой оборотной и приготовленной смесей. Если эти параметры соответствуют требованиям, то приготовленная смесь поступает в установку аэрации (если это необходимо), а затем в бункер готовой смеси. Если же смесь не соответствует заложенным в автоматический контролер параметрам, то она возвращается в систему дозирования и используется в новом цикле смесеприготовления, как оборотная смесь.

8.3. Контроль и управление качеством формовочной смеси

Известные методы контроля качества формовочной смеси могут быть разбиты на две группы: методы непосредственного контроля текучести, осыпаемости, газопроницаемости и т.п.), и методы опосредованного контроля качества смеси по одному или нескольким косвенным параметрам (влажности, температуре и т.п.). Первые реализуются, как правило, в лабораторных условиях. При этом они позволяют осуществить достаточно полный анализ технологических и физико-механических параметров смеси. Однако полученная этими методами оценка носит лишь констатирующий характер, что не дает возможности оперативно вмешиваться и корректировать технологический процесс смесеприготовления. В связи с этим они не исключают возможность попадания некачественной смеси на позицию формовки и, соответственно, получения бракованных отливок, а лишь позволяют проанализировать причины брака. Автоматизация прямых методов контроля качества смеси является весьма сложной и дорогостоящей задачей, требует установки специальных пробоотборников сложной преобразующей и анализирующей аппаратуры. Примером системы, основанной на использовании прямых методов контроля качества смеси является система, предлагаемая фирмой «DISA+GF». В этой системе автоматически осуществляется отбор пробы смеси из смесителя, затем формируется образец, передаваемый в мультиконтроллер, где автоматически определяется прочность и текучесть смеси. Полученные значения анализируются и пре-

образуются в управляющий сигнал, обеспечивающий добавление воды и бентонита. Отбор пробы из смесителя и корректировка состава через определенные промежутки времени повторяется до тех пор пока параметры смеси не войдут в заданные рамки. Главные недостатки этой системы: высокая инерционность, узкая выборка и, как следствие, недостаточная точность дозирования вводимых компонентов.

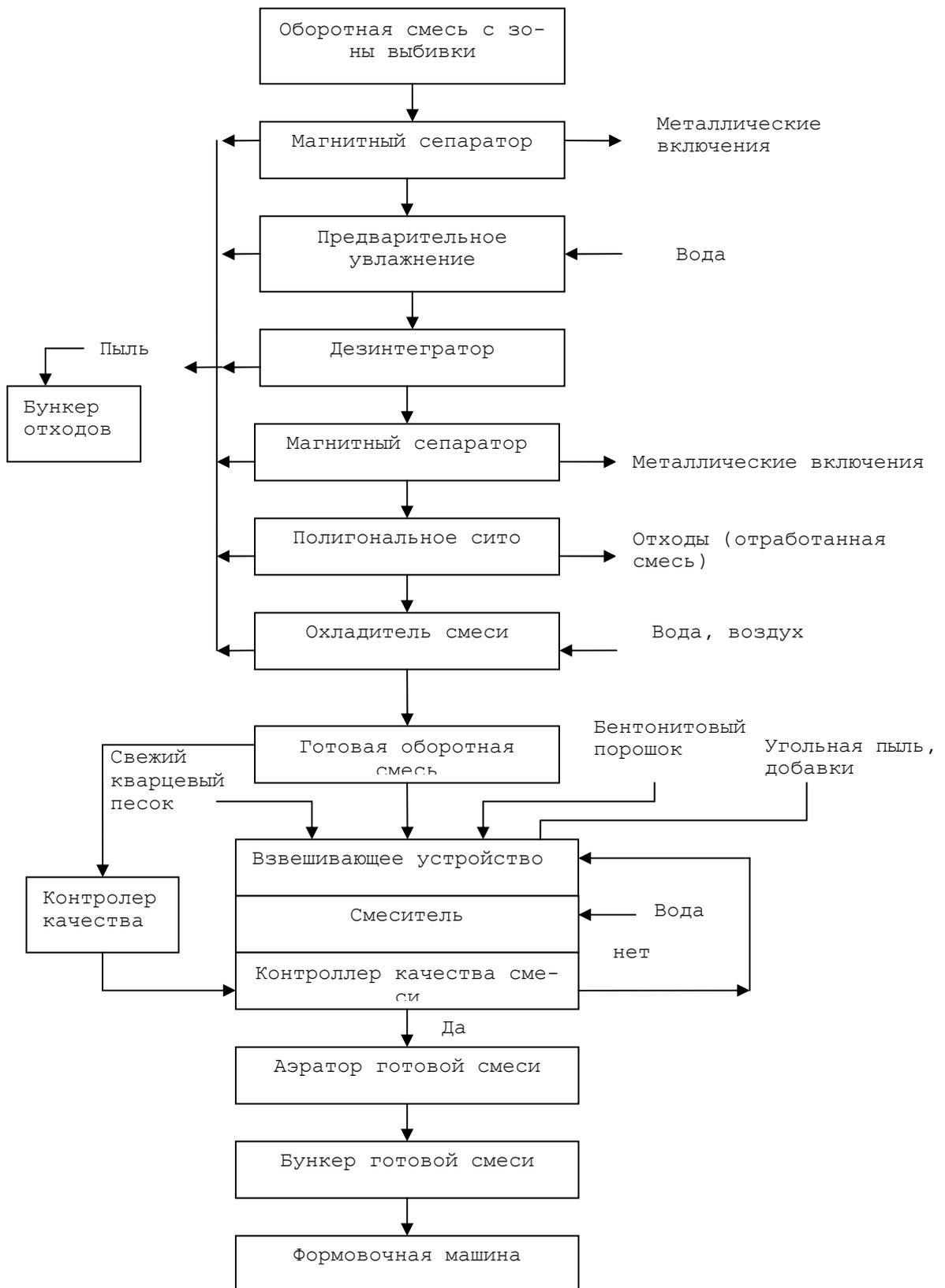


Рис. 8.6 Блок-схема системы смесеприготовления

Методы косвенного контроля качества формовочной смеси по одному или нескольким опре-

деляющим параметрам базируются на высокой степени их корреляции с важнейшими качественными характеристиками формовочной смеси и отличаются простотой автоматического контроля выбранных параметров непосредственно в технологическом потоке и возможностью управления ими на стадии смесеприготовления. Анализ мирового опыта, накопленного в области создания систем автоматического контроля и управления качеством формовочной смеси, показывает, что чаще всего в качестве основного контролируемого и управляющего параметра выбирается влагосодержание единой песчано-глинистой формовочной смеси. Такой выбор обусловлен, в первую очередь, тем, что влажность при заданном составе песчано-глинистой смеси является важнейшим фактором, определяющим ее основные физико-механические свойства – объемную и поверхностную прочность (осыпаемость), газопроницаемость, текучесть и т.д. (рис.8.7).

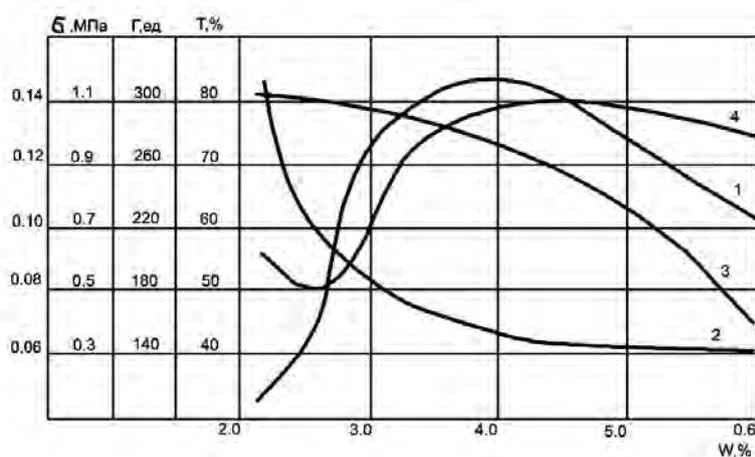


Рис. 8.7 Изменение физико-механических свойств смеси в зависимости от ее влажности (единая формовочная смесь РУП «МТЗ»): 1- прочность смеси на сжатие; 2 - осыпаемость; 3 - газопроницаемость; 4 - текучесть

Связующая композиция ПГС представляет собой двухкомпонентную систему, состоящую из формовочной глины и воды. Соответственно при фиксированном глиносодержании общее количество связующей композиции и ее собственные характеристики (вязкость, плотность и т.д.) определяются влагосодержанием смеси. Аналогичная ситуация характерна и для ряда смесей, в которых связующая композиция может рассматриваться как водный или коллоидный водный раствор (например, в жидкостекольных смесях) и где влажность позволяет оценить содержание связующего в смеси (при известном влагосодержании используемого наполнителя). Количество же связующего, в свою очередь, определяет реологические, физико-механические и технологические свойства смеси (рис.8.8).

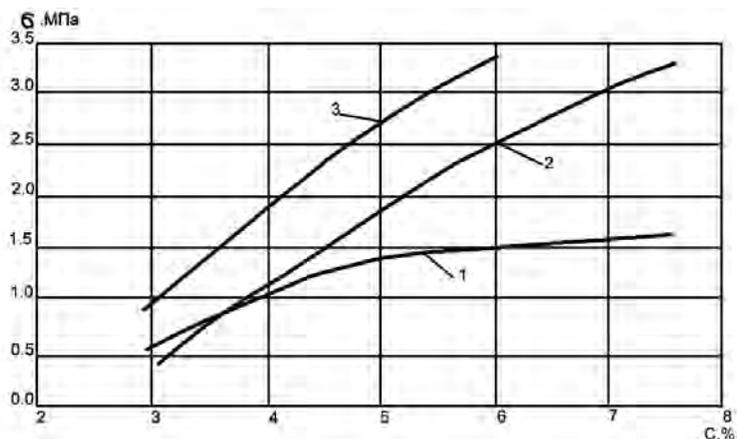


Рис. 8.8 Влияние содержания жидкостеклянного связующего ($m=2,7$, $\rho=1470$ кг/дм³) на прочность смеси: 1- смесь, отверждаемая по CO₂-процессу; 2- ХТС; 3- тепловая сушка

Кроме названных причин пристальное внимание к контролю и управлению влагосодержанием формовочных смесей связано с рядом специфических, технологических и производственных факторов. Влажность оборотной формовочной смеси в реальных производственных условиях – величина непрерывно изменяющаяся, причем изменения эти носят, в известной мере, случайный характер, что обусловлено текущими изменениями металлоемкости формы и температуры заливаемого металла, потерями влаги при транспортировке и на пересыпах, пересечениями технологических потоков, плановыми и случайными остановками технологического цикла, сезонными и суточными колебаниями температуры и влажности в цехе и т.д. В связи с этим колебания влажности смеси в технологическом обороте как на входе, так и на выходе из смесителя достигают $\pm 2-3\%$. В то же время, в абсолютном большинстве случаев необходимо поддержание влажности готовой формовочной смеси в существенно более узком диапазоне $\pm 0,3\%$. Чтобы уложиться в такой узкий интервал, требуется непрерывный текущий контроль и гибкое регулирование влагосодержания смеси.

До последнего времени в литейном производстве с различным успехом использовались гальванические, кондуктометрические и емкостные приборы экспресс-контроля влажности.

Работа гальванических влагомеров основана на измерении электродвижущей силы (ЭДС), возникающей между двумя электродами (медным и железным), заглубленными в формовочную смесь и изменяющейся при колебаниях влажности. С помощью подобных устройств может быть измерена влажность готовой формы, либо смеси, находящейся в бункере. Однако, на получаемые результаты чрезвычайно большое влияние оказывают малейшие изменения кислотности смеси, примеси солей и оксидов. Это, а также невысокая точность приборов, не позволило методу контроля влагосодержания по изменению ЭДС получить широкое распространение в литейном производстве. Кондуктометрический метод основан на измерении электросопротивления смеси, которое падает при увеличении влагосодержания (рис.8.9).

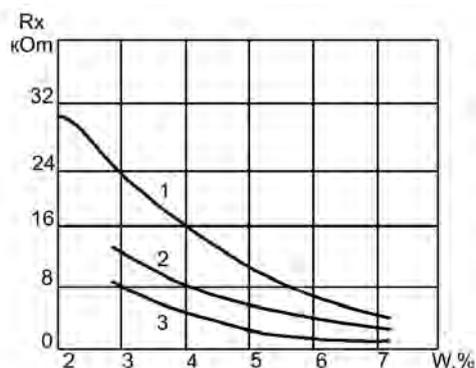


Рис. 8.9 Зависимость электросопротивления различных формовочных смесей от влажности: 1- ПГС (8%-бентонита); 2- ПСС (3%-бентонита, 5%-жидкого стекла, 0,5-сульфитногашелок); 3- ПСС (5%- жидкого стекла, 3%-бентонита)

Однако, в этом случае, как и при использовании гальванических влагомеров на точность кондуктометрических датчиков существенное влияние оказывают случайные примеси, изменения кислотности песка, введение в смесь специальных добавок и т.п. Так, например, единая формовочная смесь, приготовленная на песках Гомельского ГОК, при влажности 3% имеет сопротивление около 24000 Ом, а та же смесь при такой же влажности, но на базе песка Жлобинского ГОК имеет сопротивление немногим выше 14000 Ом. Причиной такого существенного различия являются примеси в формовочных песках, а сам кондуктометрический метод определения влажности смеси теряет свою стабильность.

Работа емкостных влагомеров заключается в измерении величины емкости конденсатора, между обкладками которого находится исследуемый материал, и основана на уникальных диэлектрических характеристиках воды в области высоких частот (103-107 Гц), где ее диэлектрическая проницаемость равна 80 у.е., тогда как у большинства сухих материалов она изменяется в пределах 2-5 единиц. Установлено, что зерновой состав песка и специальные добавки в смесь не оказывают существенного влияния на показания диэлектрического влагомера. На использовании емкостного метода построены системы контроля и управления качеством формовочной смеси, предлагаемые рядом западных фирм, среди которых Lipke, Faundri Control, Disa. Однако этот метод тоже имеет ряд существенных недостатков, главный из которых – значительное снижение точности измерений при низких влажностях смеси ($\leq 2-2,5\%$), что объясняется суммированием собственных диэлектрических характеристик элементов, входящих в многокомпонентные системы:

$$\sqrt{\varepsilon_{см}} = W\sqrt{\varepsilon_в} + (1 - W)\sqrt{\varepsilon_n} + 1 \quad (8.2)$$

где $\varepsilon_{см}$ – диэлектрическая проницаемость смеси; $\varepsilon_в$ - диэлектрическая проницаемость воды; ε_n - условно суммарная диэлектрическая проницаемость основных компонентов смеси – песка и глины; W - массовая доля воды в смеси.

Из выражения (8.2) видно, что при низких влажностях диэлектрическая проницаемость смеси практически полностью определяется свойствами наполнителя. В связи с этим при контроле низ-

ких влажностей емкостным методом как неперемное условие достижения необходимой точности измерения возникает требование стабильности диэлектрических характеристик используемого наполнителя. Так для получения точности измерения влажности формовочной смеси в пределах $\pm 0,2\%$ при влагосодержании в пределах 1-3%, необходимо исключить относительные колебания диэлектрических характеристик наполнителя, превышающие 2-3%, что трудно достижимо в реальных условиях. Кроме того, показания емкостного влагомера достаточно сильно зависят от плотности и температуры смеси.

Известны попытки использования для контроля влажности формовочных смесей электрофизических методов, в частности, метода ядерного магнитного резонанса (суть которого заключается в измерении уровня поглощения энергии радиочастотного магнитного поля ядрами атомов водорода) и нейтронного метода (измерение уровня замедления рассеивания, быстрых нейтронов атомами водорода исследуемого материала). Эти методы позволяют контролировать влажность практически любых материалов с высокой точностью, при этом могут контролироваться сразу большие объемы материала (например, измеряется влажность смеси, находящейся в бункере-накопителе). Однако, несмотря на указанные преимущества, электрофизические методы не нашли широкого применения в литейном производстве, в первую очередь, из-за высокой стоимости и сложности измерительной аппаратуры и небезопасности метода (необходима надежная радиационная защита).

В связи с этим для устранения большинства вышеуказанных недостатков на кафедре «Машины и технология литейного производства» Белорусского национального технического университета разработан способ контроля влагосодержания формовочных смесей с помощью СВЧ-методов, отличающихся высокой точностью, относительной простотой и дешевизной инструментальной реализации, возможностью бесконтактных измерений и высокой информативностью оценки. Указанные преимущества микроволновых методов позволили создать на базе вышеописанных СВЧ-влагомеров (рис.7.2) эффективные системы автоматического контроля технологического процесса смесеприготовления.

Результаты исследований и литературные данные показывают, что в СВЧ-диапазоне влияние концентраций солей, оксидов, наличие случайных примесей практически не оказывает влияния на точность работы влагомера. Это также является немаловажным преимуществом СВЧ-метода перед другими электрофизическими методами определения влажности смесей, включая емкостной.

В СВЧ-влагометрии используются три схемы измерения влажности: по уровню поглощения микроволновой энергии, по значению фазового сдвига СВЧ-колебаний, по параметрам отраженной волны. Наиболее распространенным является метод контроля влагосодержания по уровню поглощения микроволновой энергии, что связано с его высокой точностью и чувствительностью, простотой приборной реализации, практически полным (от 0 до 100%) диапазоном измеряемых влажностей, широким выбором первичных датчиков, позволяющих решать задачи непрерывного контроля влажности непосредственно в технологическом потоке. На рис.8.10 приведены некоторые варианты схем, используемых в СВЧ-влагомерах, работающих по методу поглощения. Изме-

рительным параметром в этих влагомерах является ослабление или затухание (N, дБ) СВЧ-энергии в исследуемом материале. В первом приближении уровень ослабления определяется равенством (7.2). Из выражения (7.2) видно, что для получения стабильных результатов измерения влажности в СВЧ-влагомерах должна обеспечиваться либо стабильная плотность исследуемого материала (рис.8.10,а), либо автоматическое измерение текущей плотности и соответствующая корректировка показания (8.10,б).

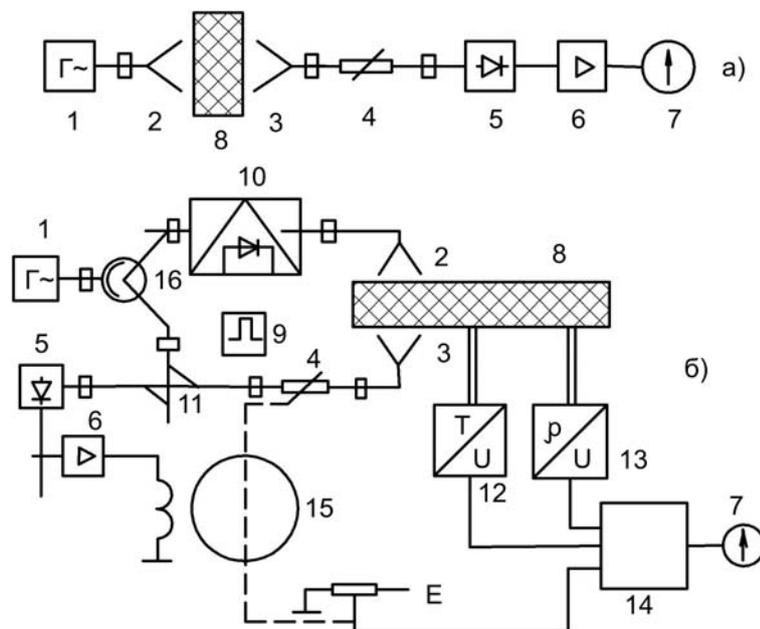


Рис. 8.10. Функциональные схемы СВЧ влагомеров:

а - простейшего; б – с коррекцией по плотности и температуре;

1 - генератор; 2, 3 - приемная и передающая антенны; 4 - аттенюатор; 5 - диодная секция; 6 - усилитель, 7 - индикатор, 8 - проба; 9 - импульсный генератор; 10 - диодный переключатель; 11 - волноводный ответвитель; 12 – датчик температуры; 13 - датчик плотности; 14 - вычисляющее_устройство; 15 - двигатель; 16 – циркулятор

Помимо плотности микроволновые методы контроля влажности весьма чувствительны к изменениям температуры (рис.8.11).

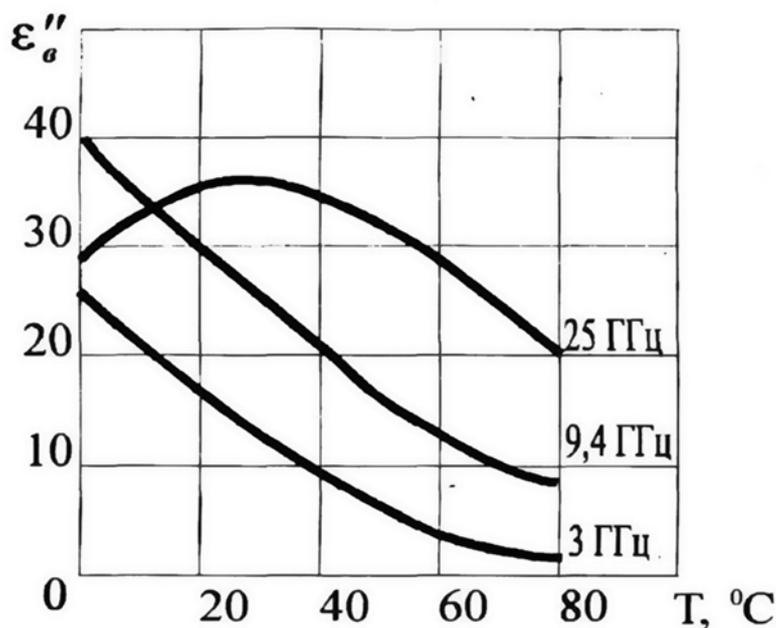


Рис. 8.11 Зависимость диэлектрических потерь от температуры воды

Чтобы компенсировать изменения диэлектрических потерь, связанные с колебаниями температуры и плотности образца в поточных влагомерах применяют температурную корректировку значений влажности в соответствии с показаниями термодатчика и датчика плотности (рис.8.10,б).

Результаты исследований смесей различного состава (рис.8.12) показали, что существует линейная зависимость между уровнем поглощения и влагосодержанием любой смеси. Именно такая закономерность позволила предложить СВЧ-метод для непрерывного контроля качества смеси. Различные варианты конструктивного исполнения промышленных измерительных приборов позволяют встраивать их практически в любую технологическую цепочку подготовки и приготовления формовочной смеси (рис.8.12).

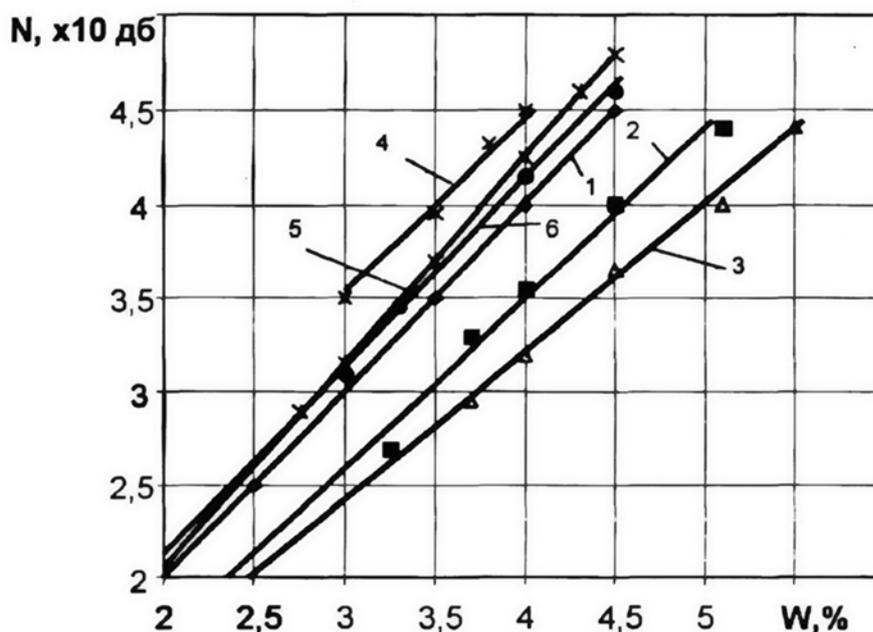


Рис 8.12 Зависимость ослабления СВЧ-сигнала от влажности различных

формовочных смесей:

1 - влажный кварцевый песок; 2 - жидкостекольная смесь ($M = 2,8$; $\rho = 1440$ кг/м³), отвержденная по CO₂; 3 - жидкостекольная ХТС (соотношение жидкого стекла и феррохромового шлака – 1,5:1,0); 4 - единая ПГС, используемая на ОАО "ВАЗ" (потери при прокаливании (ППП) - 6,5%); 5 - единая ПГС, используемая в ЧЛЦ-2 РУП "МГЗ" (ППП - 4,0%); 6 - единая ПГС, используемая на РУП "Полесьеэлектромаш" (ППП - 3,2%)

В основу системы контроля и управления качеством смеси был положен принцип непрерывного текущего контроля и управления влажностью и температурой формовочной смеси, основанный на измерении уровня поглощения микроволновой энергии влажной формовочной смесью.

Учитывая наличие случайных факторов, оказывающих влияние на процессы формообразования, при разработке системы была предусмотрена двойная обратная связь, которая позволяет непрерывно контролировать весь технологический процесс формообразования, работу исполнительных механизмов и контрольно-измерительной аппаратуры, исключает попадание некачественной смеси на позицию формовки, обеспечивает возможность саморегулирования и стабилизирует ее работу.

Принципиальная схема «Системы автоматического контроля и управления» представлена на рис.8.13 и включает в себя три опорных счетчика влажности (4) и четыре датчика температуры (12), контролирующих текущую влажность и температуру формовочной смеси до смесителя, после него и непосредственно у формовочной машины. Число используемых приборов контроля влажности и температуры зависит, в общем случае, от количества смесителей, включенных в единую систему смесеприготовления. Для обеспечения непрерывного контроля движения формовочной смеси по транспортерным лентам (2), а также определения уровня смеси на ленте, перед счетчиками влажности устанавливаются датчики наличия материала (3).

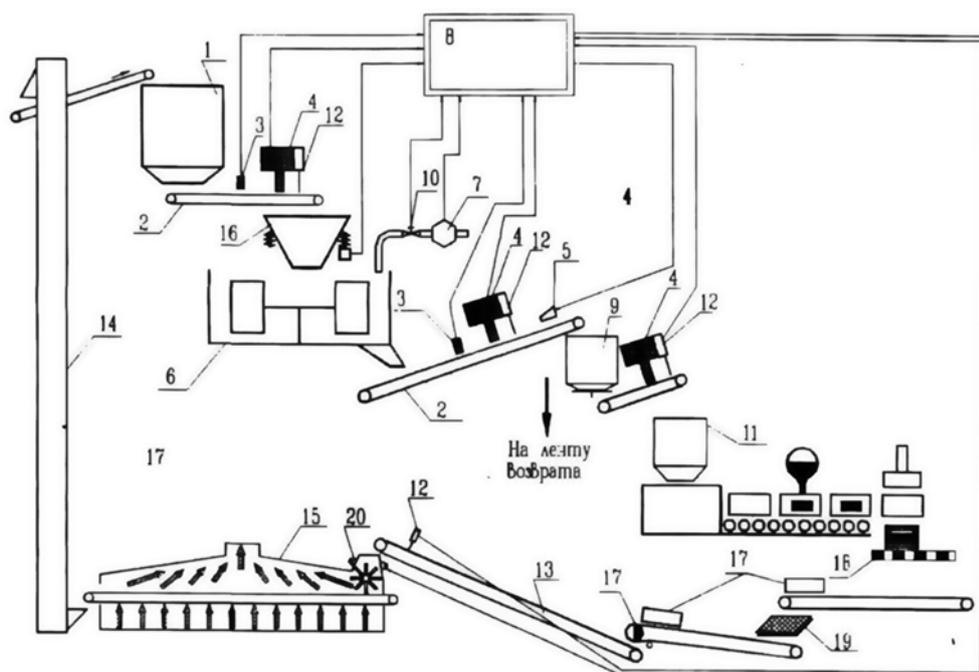


Рис 8.13 Принципиальная схема, автоматизированного технологического процесса подготовки и приготовления смеси, основанного на разработанной "Системе контроля и управления":

1 - бункер-накопитель оборотной смеси, 2 - ленточные питатели; 3 - датчики уровня (наличия) материала; 4 - влагомер, 5 - направляющий плужок; 6 - смеситель; 7 - дозатор (счетчик) воды; 8 - центральный пульт управления (ПЭВМ); 9 - бункер-усреднитель готовой смеси; 10 - электромагнитный клапан; 11 - формовочная машина; 12 - датчик температуры; 13 - лента возврата смеси; 14 - элеватор; 15- рукав обеспыливания и охлаждения отработанной смеси, 16 - весовой дозатор, 17 - магнитные сепараторы; 18 - выбивная решетка; 19 - сито; 20 - водяные форсунки

Контроль количества поданной в смеситель воды или глинистой суспензии осуществляется с помощью счетчика воды или дозатора суспензии (7). Управление потоком смеси осуществляется с помощью приводных направляющих плужков (5). Стабильность массы замеса обеспечивается использованием весового дозатора оборотной смеси (16). Корректировка температуры смеси осуществляется с помощью включения системы дополнительного охлаждения непосредственно в смесителе (если смеситель оборудован системой отсоса) и изменением количества воды, подаваемой на орошение смеси в рукаве охлаждения и обеспыливания (15). Информация о протекании технологического процесса (включение и выключение исполнительных механизмов, работа технологического оборудования) и контролируемых параметрах формовочной смеси поступает и обрабатывается в центре управления «Системой» (8), который оснащен ПЭВМ, согласующим контроллером и блоком бесперебойного питания.

Оборотная смесь из бункеров-накопителей (1) по транспортной ленте (2) поступает в бункер-дозатор (16), проходя между излучающей и приемной антеннами СВЧ-влагомера (4). Информация о влагосодержании и температуре оборотной смеси, передается и обрабатывается в центре управления «Системой», где, в соответствии с заданными параметрами готовой формовочной сме-

си, вырабатываются соответствующие управляющие команды для исполнительных механизмов дозатора (клапан 10) и системы охлаждения. Приборы контроля на выходе из смесителя отслеживают параметры готовой формовочной смеси, обеспечивая таким образом контроль технологического процесса перемешивания: срабатывание исполнительных механизмов, точность дозирующих устройств, адекватность работы датчиков, контролируемых параметры оборотной смеси. По показаниям этих приборов можно оценить качество работы смесителя – однородность приготовленной смеси: если колебания текущих показаний влагомера превышают заданный интервал (например, $\pm 0,15\%$), то это означает неравномерное увлажнение по объему смеси и, следовательно, говорит о неудовлетворительной работе смесителя, либо о недостаточном времени перемешивания. В случае, если замес, выпущенный из смесителя не укладывается в заданные параметры готовой смеси (по влагосодержанию или температуре), срабатывает исполнительный механизм направляющего плужка (5) и смесь сбрасывается на ленту возврата (13).

Приборы контроля влажности и температуры, установленные в непосредственной близости от формовочной машины (11), отслеживают изменение влажности и температуры формовочной смеси, произошедшие при транспортировке смесителя к формовочной машине, и выполняют функцию гибкой обратной связи, внося необходимые корректировки в работу «Системы» и обеспечивая ее самонастройку при изменениях температуры и влажности в цехе.

Сравнительный анализ состояния формовочной смеси и качества получаемых отливок, проведенный в литейных цехах заводов, показал, что внедрение системы автоматического контроля и управления позволяет стабилизировать качество формовочной смеси, улучшить ее параметры, исключить необходимость в ручном дозировании компонентов смеси и лабораторном анализе влажности и температуры смеси. В свою очередь, это приводит к снижению брака и, соответственно, снижению себестоимости отливок (табл.8.2).

Таблица 8.2

Сравнительные характеристики формовочной смеси до и после внедрения системы контроля процесса смесеприготовления в СЛЦ РУП «МТЗ»

Состояние готовой формовочной смеси	Влажность, %, (заданный интервал)	Температура, 0С (заданный интервал)	Прочность, $\sigma_{сж}$, МПа	Газопроницаемость, ед.	Количество бракованных отливок на 100 годных
До внедрения	3,6—4,8 (3,6-4,0)	25-45 (20-35)	0,8-1,3	150-210	8-10
После внедрения	3,6-4,0 (3,6-4,0)	20-35 (20-35)	1,1-1,3	180-210	5-7

9. ФОРМОВОЧНЫЕ СМЕСИ

К формовочным смесям относятся все смеси, используемые для изготовления литейных форм в единичном, серийном и массовом производстве отливок. Учитывая специфику их функционального назначения, формовочная смесь, как это отмечалось в гл.1, оказывает основное влияние на формирование качества литейной формы и наружной поверхности отливок. В связи с этим, к формовочным смесям и процессам их приготовления должны предъявляться высокие требования, соответствующие техническим условиям.

Учитывая большое многообразие формовочных смесей, их можно классифицировать по следующим параметрам:

1. по виду заливаемого в форму сплава:
 - для стальных отливок (температура заливки формы расплавом 1480-1550 0С);
 - для чугунных отливок (температура заливки формы расплавом 1350-1430 0С);
 - для отливок из цветных сплавов (температура заливки формы расплавом ниже 1200 0С).
2. по характеру использования и объему в опоке:
 - единые формовочные смеси (ЕФС);
 - облицовочные формовочные смеси (ОФС);
 - наполнительные формовочные смеси.
3. по способу формообразования:
 - для вибрационных методов уплотнения;
 - для прессовых методов уплотнения;
 - для комбинированных методов уплотнения.
4. по состоянию формы перед заливкой расплавом:
 - смеси для форм, заливаемых во влажном состоянии (по-сырому);
 - смеси для форм, заливаемых в сухом состоянии (по-сухому).

Наиболее часто применяют сырые песчано-глинистые ЕФС. По данным литературных источников в мировой практике литейного производства потребление таких смесей превышает 50-60 %.

9.1. Единые формовочные смеси

К ним относятся смеси, полностью занимающие при формовке весь объем литейной формы. Как правило, ЕФС применяют в цехах серийного и массового производства отливок при использовании машинных методов уплотнения форм. Основными преимуществами сырых песчано-глинистых ЕФС является их высокая пластичность и способность в результате уплотнения приобретать требуемую форму, соответствующую конфигурации модели. Кроме того, при формовке ЕФС можно обеспечить непрерывный цикл изготовления форм, как это достигается на автомати-

ческих формовочных линиях.

Как правило, в качестве ЕФС обычно применяют так называемые песчано-глинистые или песчано-бentonитовые смеси (ПГС), в которых в качестве основного связующего материала, придающего смеси сырую прочность, выступает либо каолиновая, либо бентонитовая глина. Выбор того или иного типа глиняного связующего зависит от типа сплава, из которого изготавливается отливка, ее массы и габаритных размеров, а также от требуемых физико-механических свойств ЕФС, в свою очередь зависящих от вида технологии формообразования. При этом необходимо учитывать, как минимум, три взаимосвязанных показателя формовочных смесей – прочность во влажном состоянии, газопроницаемость и влажность. Необходимо стремиться к достижению технологически необходимой прочности смеси при минимальном расходе глиняного связующего материала, что обеспечивает максимальное значение газопроницаемости смеси и организацию в результате этого благоприятного газового режима в литейной форме, обеспечивающего предотвращение газовых дефектов в отливках. При этом необходимо всегда учитывать, что физико-механические свойства ЕФС определяются, в первую очередь, способом формообразования, что связано с принципиально разным механизмом уплотнения смесей, например, вибрационными или встряхивающими и прессовыми методами изготовления форм.

Так, например, уплотнение форм встряхиванием происходит под действием сил инерции смеси, которые возникают в результате подъема стола встряхивающей машины с опокой и наполнительной рамкой на высоту $h = 0,05-0,08$ м, последующего его падения и удара о препятствие. При этом кинетическая энергия, сообщенная смеси, переходит в работу ее уплотнения. Встряхивание осуществляется (рис.9.1) при подаче сжатого воздуха через каналы 3 и 4 в нижнюю полость цилиндра 1, в результате чего встряхивающий поршень 5 начинает подниматься вверх.

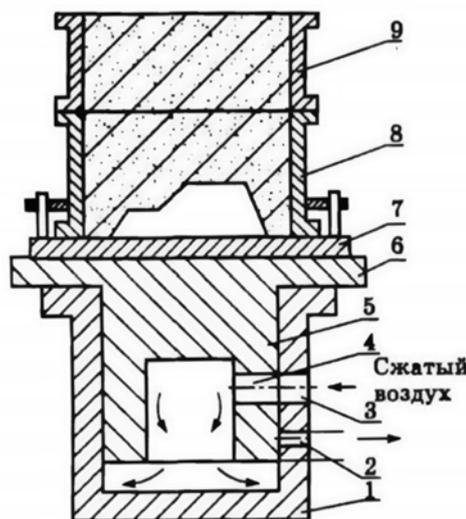


Рис. 9.1 Схема уплотнения формы встряхиванием

При этом выпускное отверстие 3 перекрывается боковой поверхностью поршня, а нижняя его кромка откроет выхлопные окна 2, в результате чего воздух выйдет в атмосферу. Так как давление под поршнем снизится, то стол упадет на торец цилиндра 1 и при ударе уплотнит формовочную

смесь в опоке 8 и наполнительной рамке 9. Происходит это в связи с тем, что скорость стола, а также модельной оснастки в этот момент снижается с 0,5-1,0 м/с до нуля, в то время как формовочная смесь в опоке, продолжая двигаться вниз по инерции, уплотняется. При этом продолжительность действия уплотняющих сил очень незначительна и необходимое уплотнение достигается только после 20-80 ударов. Дальнейшее повышение количества ударов стола приводит к накоплению в объеме смеси пластических и упругих деформаций, перемещению ее из одних участков формы в другие, обтеканию модели, выравниванию структуры смеси, после чего наступает стабилизация уплотнения. Не менее важное влияние на процесс уплотнения оказывает частота ударов. Так, встряхивающие механизмы без амортизации ударов делают примерно 100-120 ударов в минуту, а с амортизацией – 500-600.

Существенным недостатком встряхивающего метода уплотнения является неравномерная плотность формы. Около модельной плиты смесь уплотнена значительно больше, чем в верхней части формы, так как при ударе на нижние слои действует сила инерции всей массы смеси, находящейся в опоке и наполнительной рамке. В связи с этим после уплотнения встряхиванием верхний слой формы обычно доуплотняют одним из следующих способов: трамбованием при помощи ручных или пневматических трамбовок; помещением в опоку некоторого избытка формовочной смеси (обычно для этого используется наполнительная рамка) для компенсации уменьшения объема смеси при ее уплотнении, а также для создания дополнительного давления; нагружением формы (т.е. встряхивание с дополнительным грузом); подпрессовкой. Таким образом, исходя из механизма встряхивающего метода уплотнения, следует, что единые формовочные смеси, используемые в этом процессе, не должны обладать повышенной прочностью ($\sigma_{сж}$ не должно превышать 0,05-0,07 МПа), т.к. в противном случае за счет действия сил инерции может происходить комкование смеси внутренних слоев формы. Результатом этого является недоуплотнение формы вокруг модели и, как следствие этого, изготовление низкокачественной отливки. Кроме того, к таким смесям не предъявляются повышенные требования по текучести, так как в процессе формовки встряхиванием смесь практически не перемещается по объему опоки в горизонтальной плоскости, а происходит лишь ее некоторое движение в вертикальном направлении в соответствии с вектором сил инерции.

При использовании же прессовых методов уплотнения (рис.9.2), наоборот, под действием силы $P_{пр}$ в начале процесса возникает сильное перенапряжение и переуплотнение объема смеси А над моделью, вызывающее деформации сдвига, в результате чего часть смеси перетекает из этого объема в объемы В, где также приходит в состояние предельного равновесия.

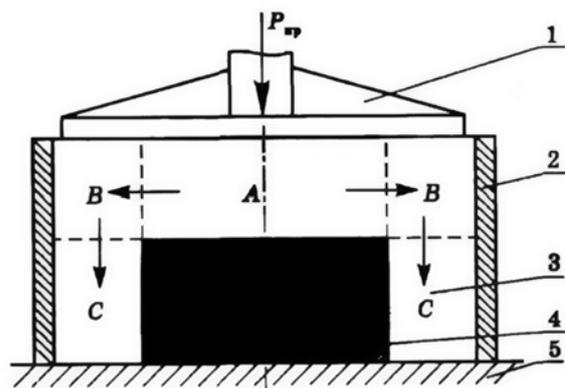


Рис. 9.2 Схема перетекания смеси в процессе прессования формы:
1- прессовая колодка; 2- опока; 3- смесь; 4- модель; 5- стол машины

При продолжающемся сжатии смесь из объемов В перетекает в объемы С, которые таким образом получают некоторое дополнительное уплотнение к тому, которое в них создается непосредственно от передвижения прессовой колодки. Таким образом, на кинетику процесса прессового уплотнения литейных форм, наряду с усилием прессования, большое влияние должен оказывать такой параметр формовочной смеси, как текучесть, к максимальному увеличению которой следует стремиться. Кроме того, учитывая усилия, передаваемые смеси при уплотнении прессованием, к смеси должны предъявляться повышенные требования по сырой прочности, которая должна быть не ниже 0,10-0,12 МПа.

При этом общеизвестно, что по мере удаления от прессового элемента напряжения и плотность смеси понижаются и по мере уменьшения относительной высоты опоки различие плотности смеси по высоте формы также уменьшается. Получение форм с равномерной плотностью является весьма важной задачей, во многом решающей проблему получения отливок без брака. Так, например, вследствие переуплотнения и снижения газопроницаемости в зоне А в отливке могут образовываться газовые дефекты. В зонах С, наоборот, из-за недоуплотнения смеси может происходить деформация формы и размыв ее потоком металла. Для достижения равномерной плотности формы рекомендуется вносить как изменения в технологию прессования (повышение давления прессования, использование профильных колодок, гибкой резиновой диафрагмы, вибрации и т.д.), так и использовать специальные высокотекучие, формуемые и прочные формовочные смеси.

Учитывая различные требования, предъявляемые к ЕФС для встряхивающих и прессовых методов уплотнения, необходимо дифференцировать как составы, так, зачастую, и методы смеси-приготовления.

Таблица 9.1

Типовые составы и свойства песчано-глинистых ЕФС, применяемых при изготовлении чугунных отливок

№ смеси	Смесь и способ формообразования	отливки	Состав формовочной смеси, масс. %					Физико-механические свойства смеси							
			Оборотная смесь	Кварцевый песок	Глиняный связующий материал	Противопригарный материал	Специальные добавки	Прочность при сжатии, МПа	Влажность, %	Газопроницаемость, ед.	Текучесть, %	Общее содержание мелочи, %	Содержание активной глины, %	Потери при прокаливании, %	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
1	Для формовки встряхивание с подпрессовкой	мелкие	93-94	6-7	0,5-1,0*	0,5-1,0	-	0,05-0,07	4,0-5,0	90-100	-	9-12	4-5	3,5-4,5	
		средние и крупные	90-95	5-10	1,2-2,5*	1,0-1,5	-	0,04-0,06	4,0-5,0	90-100	-	10-12	4-6	4,0-5,0	
2	Для формовки прессованием	мелкие	92-95	5-8	0,5-1,5**	0,5-1,0	0,10-0,25	0,15-0,19	3,1-3,5	100-110	75-80	9-12	7-8	3,5-4,5	
		средние	90-93	7-10	0,7-1,6**	1,0-1,5	0,10-0,5	0,12-0,17	3,5-4,0	100-110	80-85	9-12	6-8	4,0-5,0	
3	Для автоматических формовочных линий на базе пескочувно-прессового метода (безопасная формовка)	мелкие	93-98	2-7	0,7-1,5**	0,2-1,0	0,05-0,40	0,17-0,21	3,2-3,8	100-120	80-85	10-12	7-8	3,0-4,5	
4	Для автоматических формовочных линий на базе уплотнения воздушным потоком с последующим прессованием «Seiatsu-процесс»	мелкие и средние	93-96	4-7	0,6-1,4**	0,2-1,0	0,05-0,50	0,14-0,18	3,2-3,8	120-140	75-80	10-12	7-8	3,0-4,5	
		крупные	93-96	4-7	0,6-1,7**	0,4-1,5	0,05-0,50	0,12-0,16	3,2-3,9	120-140	80-85	10-12	6-8	4,0-5,0	

* - каолиновая глина; ** - бентонитовая глина

Принципиально в состав любой типовой ЕФС всегда в качестве основного наполнителя используется обратная смесь с добавлением свежего формовочного песка, а связующим материалам, придающим смесям требуемую сырую прочность, выступает одна из разновидностей формовочных глин. Кроме этих компонентов в обязательном порядке смесь должна содержать необходимое для набухания глины количество воды и, если это требуется по техническим условиям, специальные добавки (противопригарные, противоужиминные и др.). Как видно из данных, представленных в табл.9.1, основное отличие ЕФС для прессовых методов формовки заключается в использовании в их составах только высококачественных бентонитовых глин и специальных добавок, обеспечивающих при низкой влажности высокую прочность, текучесть и формуемость. В то же время в составах ЕФС для встряхивающих методов формовки можно применять и каолиновые (огнеупорные) глины, а в качестве добавок использовать только противопригарные материалы (например, молотый уголь, мазут и др.). При этом каолиновая глина при влажности смеси до 4,5-5,0 % позволяет придавать смеси требуемую для встряхивающего метода формовки прочность (0,05-0,07 МПа).

Качество песчано-глинистых смесей определяется в первую очередь их огнеупорной песчаной основой, поэтому при создании ЕФС следует применять качественные кварцевые пески с содержанием глинистой составляющей менее 1,0 % и влажностью не выше 1,0 %. При этом, для получения чугунных отливок следует применять среднезернистые пески (0,18-0,25 мм), а для стальных – крупнозернистые с диаметром зерна 0,26-0,36 мм. Учитывая то, что в процессе многократного использования (15-20 циклов), в технологическом процессе изготовления отливок обратная смесь подвергается знакопеременным температурным нагрузкам, происходит дробление отдельных песчинок, их солитизация и, как результат этого, дестабилизируются свойства ЕФС и увеличивается брак отливок по засорам, газовым дефектам, пригару и др. Для устранения этого недостатка обратная смесь до попадания в смеситель проходит ряд технологических операций, описанных в гл.8, и обогащается добавлением свежего высококачественного кварцевого песка. Количество свежего песка, как это видно из табл.9.1, колеблется от 2 до 10% и в каждом конкретном случае зависит от ряда причин, основными из которых являются: соотношение металл – формовочная смесь в опоке, масса и габаритные размеры отливки, температура заливаемого в форму расплава и др.

Как уже отмечалось в гл.5, для предотвращения пригара на поверхности отливок в составы любых (вне зависимости от способа формовки и вида сплава отливки) ЕФС вводятся противопригарные добавки в количествах 0,2-1,5 %, характеристика которых представлена в параграфе 5.4. В смесях для встряхивающих методов формовки, как правило, не применяют специальные добавки, так как к этим смесям не предъявляются повышенные требования по текучести и формуемости. И, наоборот, для прессовых и пескодувно-прессовых методов формовки (смеси 2-4), весьма важно иметь смеси с повышенной прочностью и пластическими свойствами. Чтобы достичь этого в их составах в качестве связующего материала использовать только бентонитовые связующие материалы, которые, как правило, вводятся в смеситель в порошкообразном виде, но иногда применя-

ют и вводно-бентонитовую суспензию, содержащую и порошкообразный противопригарный материал (бентонито-угольная суспензия). Для повышения качества отпечатка в состав ЕФС необходимо вводить специальные добавки, стабилизирующие влажность. К таким материалам относятся: порошкообразный крахмалит (модифицированный набухающий крахмал), меласса (кормовая патока), экструзионные крахмалсодержащие реагенты и др. Они улучшают отпечаток модели и несколько повышают прочность смеси во влажном состоянии, а также в зоне конденсации влаги, снижают осыпаемость форм, предохраняют кромки формы от преждевременного обсыхания. С целью улучшения технологических свойств ЕФС (текучести, уплотняемости и формуемости) в их состав вводят такие добавки, понижающие трение между зернами наполнителя, как понизители вязкости – окзил, ПВЛХ, игетан и др, а также некоторые виды поверхностно-активных веществ. В целом содержание специальных добавок в ЕФС для прессовых и комбинированных методов формовки находится на уровне 0,05-0,5 %.

В последние годы рядом зарубежных фирм изготавливаются комплексные связующие материалы (на базе высококачественных бентонитовых порошков), включающие в свой состав весь комплекс специальных добавок, позволяющие не только улучшить качество ЕФС, но и снизить расход формовочных материалов, облегчить условия их автоматического дозирования и подачи в смеситель, а также стабилизировать процесс изготовления высококачественных форм и отливок. Такие комплексные компаундные материалы (премиксы) представляют собой механическую смесь всех технологически необходимых для ЕФС материалов (табл.9.2). Выбор того или иного компаунда зависит от двух основных параметров – способа формовки и вида сплава будущей отливки. Первые четыре состава (табл.9.2), включающие молотый уголь, предназначены для получения чугунных отливок, а составы 5 и 6 – для изготовления мелких и средних стальных отливок.

Таблица 9.2

Составы (масс. %) порошкообразных компаундов для ЕФС

Материал	Номера составов					
	1	2	3	4	5	6
Бентонитовый порошок	52-60	56-60	60-64	64-70	92-95	93-96
Каменноугольный порошок	37-45	36-40	32-36	24-32	-	-
Стабилизатор влажности	0,5-1,0	0,5-1,0	0,3-0,8	-	-	1-2
Кальцинированная сода	-	1,5-2,0	2-4	1,5-3,0	3-4	2,5-3,5
Понизитель вязкости	-	-	0,2-0,6	1,3-1,0	0,5-2	-
Пылеподавляющий материал	1-2	1-2	-	1-2	1-2	1-2

Единые формовочные смеси для формовки по-сырому применяют и в серийном и массовом производстве стальных отливок массой до 500 кг. В этом случае ЕФС должны иметь более высокую по сравнению со смесями, используемыми для изготовления чугунных отливок, огнеупорность и газопроницаемость. Это связано, во-первых, с тем, что температура заливки форм сталью на 200-300 0С выше, чем чугуном, а, во-вторых, расплав стали значительно лучше чугуна растворяет в себе выделяющиеся в процессе заливки форм газы. Для достижения более высокой

огнеупорности ЕФС в их составах следует применять либо каолиновые глины, либо высококачественные бентониты. Кроме этого, следует стремиться к потреблению в составах таких смесей либо высококачественных крупнозернистых кварцевых песков, либо их высокоогнеупорных заменителей (цирконовый, шамотный, магнезитовый пески и др.). Следует помнить, что в составах ЕФС для изготовления стальных отливок ни в коем случае нельзя применять углеродсодержащие противопригарные добавки, которые могут осуществить науглероживание поверхностного слоя стальной отливки и ухудшить тем самым ее механические свойства.

Учитывая высокую стальность отливок к образованию горячих трещин, для предотвращения этого дефекта в состав ЕФС вводят до 2,0% древесных опилок, а для повышения текучести и поверхностной прочности форм смесь должна содержать 0,1-0,5% СДБ (КБЖ), УСК-1 или КО и др.

В тех случаях, когда отливки из цветных сплавов (алюминиевые, медные, магниевые) изготавливают в сырых формах, единые формовочные смеси должны иметь типовые составы, представленные в табл.9.3.

Таблица 9.3

Типовые составы единых формовочных песчано-глинистых смесей для изготовления отливок из цветных сплавов (для прессовых методов формовки)

Сплавы	Состав формовочной смеси, масс. %					Физико-механические свойства смесей			
	Оборотная смесь	Кварцевый песок	Бентонитовая глина и добавки	Мазут	Фтористая присадка	Прочность при сжатии, МПа	Влажность, %	Газопроницаемость, ед.	Текучесть, %
Алюминиевые	90-92	8-10	2,5-3,0	-	-	0,12-0,15	4,0-5,0	40-50	60-70
Медные	85-92	8-15	2,5-3,0	1,0-1,5	-	0,08-0,10	4,0-5,0	40-50	60-70
Магниевые	85-90	10-15	2,5-3,0	-	5-8	0,08-0,10	4,0-5,0	40-80	60-70

Отличительной особенностью этих смесей является использование в их составах только мелкозернистых песков (0,063-0,16 мм), что предопределяет их низкую газопроницаемость. В качестве противопригарной добавки в смесях для медных сплавов применяют мазут, а смеси для изготовления отливок из алюминиевых сплавов можно использовать без противопригарных добавок. Фтористые присадки в ЕФС служат для предотвращения процесса окисления и возгорания магниевых сплавов в период заливки ими формы. Такой же эффект защиты металла от окисления достигается и введением в смесь борной кислоты H₃BO₃. Фтористые присадки, как правило, содержат фторборкислый аммоний NH₄BF₄, кислый фтористый аммоний NH₄F и средний фтористый аммоний NH₄NF₂. Повышение качества поверхности отливок из алюминиевых сплавов достигается введением в состав ЕФС добавки пылевидного кварца (%-7 %), устраняющего проникновение расплава в поры формы и предотвращающего тем самым вероятность образования механического

пригара.

В случае необходимости получения смесей с повышенной газопроницаемостью (до 100 ед.) при производстве крупных отливок из цветных сплавов, кварцевой основой ЕФС являются средне- и крупнозернистые кварцевые пески (0,2-0,315 мм).

В сырых песчано-глинистых формах изготавливают, как правило, чугунные и стальные отливки массой до 500-600 кг. Изготовление более массивных отливок весьма проблематично, так как сырая форма не обладает достаточной прочностью, чтобы противостоять давлению большой массы заливаемого расплава, результатом чего является разрушение ее отдельных частей и получение бракованных отливок. Кроме того, при взаимодействии с расплавом вследствие испарения влаги образуется значительное количество газов, которые «забивают» поры смеси, резко снижая газопроницаемость формы. В результате этого создаются реальные условия проникновения образующихся газов в тело отливки, что приводит к появлению не только газовых дефектов, но, зачастую, и вскипов - дефектов отливок в виде скопления газовых раковин и наростов.

Именно в таких случаях, когда в сырых формах не удастся получать качественные отливки, применяют сухие формы, требующие дополнительных операций сушки.

Основная цель сушки литейных форм состоит в упрочнении смеси, уменьшении ее газотворности и повышении газопроницаемости. Песчано-глинистые смеси, отверждаемые конвективной сушкой, применяют преимущественно при изготовлении форм для ответственных и сложных крупных отливок.

Для отливок массой до 1000 кг используют обычно смеси на основе кварцевых песков группы 02, для отливок массой свыше 1000 кг – пески групп 0315 и 04. При изготовлении отливок из легированных сталей применяют пески повышенной огнеупорности. Высушенные формы имеют высокие прочностные свойства, они способны выдерживать без деформации значительные гидростатические давления сплава и не разрушаться при механических воздействиях – толчках при транспортировке, ударах сплава при заливке. Высокая прочность сухой формы достигается повышенным содержанием в смесях глины и влаги в сравнении со смесями для формовки по-сырому. Для того, чтобы не слишком понизилась газопроницаемость смесей от повышенного содержания глины, для формовки по-сырому применяется более крупный песок. Поверхность отливок от этого не ухудшается, так как сухие формы окрашиваются противопопригарной краской.

Повышение массовой доли глины, увеличивая прочность, затрудняет усадку отливки, что может привести к появлению горячих трещин. Во избежание этого в смеси для формовки по-сырому вводят выгорающие добавки (обычно древесные опилки, торф). Во время сушки форм из опилок или торфа испаряется влага, и удаляются летучие вещества, а образующиеся пары повышают газопроницаемость формы и придают ей податливость при заливке жидкого металла. Прибавление древесных опилок несколько снижает прочность формовочной смеси, поэтому опилочные смеси должны иметь повышенное содержание глины и соответственно воды. Кроме того, для увеличения прочности в смеси используется до 3,5% водорастворимых добавок (например, сульфитно-дрожжевая бражка или лигносульфонаты технические). Типовые составы смесей для форм

чугунных и стальных отливок, заливаемых по-сухому, приведены в табл.9.4.

Для крупных стальных отливок, особенно из высокопрочных сталей, в качестве наполнителя используют цирконовый песок, магнезит, хромит и далее графит. Температура и длительность сушки форм из смесей, приведенных в табл.9.4, зависит, в первую очередь, от габаритных размеров формы (табл.9.5). Следует отметить, что формы, содержащие каолиновую глину, обычно сушат при температуре 350-450 0С, а при использовании бентонитовых глин – 200-250 0С.

Таблица 9.4

Типовые смеси для форм чугунных и стальных отливок, заливаемых по-сухому

Смесь	Состав смеси, масс. %						Физико-механические свойства смеси			
	Оборотная смесь	Кварцевый песок	Глина	Бентонит	Противопригарные до-бавки	Технологические до-бавки	Прочность при сжатии влажности, МПа	Газопроницаемость, ед., не менее	Влажность	Прочность при разрыве сухая, МПа
Для крупных чугунных отливок	30-90	10-70	-	2-6	Уголь, кокс до 3, ДП до 1,5	опилки до 5	0,04-0,06	30	4,5-7	0,1-0,2
	30-50	50-70	5-15	-	Уголь, кокс до 5, ДП до 3	Опилки 3-10, СДБ до 3	0,03-0,06	50	5-9	0,1-0,2
	40-70	30-60	4-7	2-4	Уголь, кокс до 4	Опилки, асбест 2-4, СДБ до 2	0,05-0,06	60	5-8	0,15-0,25
Для крупных стальных отливок	20-50	50-80	5-10	-	Асбестовая крошка 4-5	СДБ до 3	0,03-0,05	60	5-8	0,25-0,35
	40-60	40-60	4-7	2-4		СДБ до 2	0,05-0,06	60	5-7	0,25-0,35

Таблица 9.5

Режимы сушки форм

Режимы сушки форм Размеры опок в свету, м	Температура сушки, 0С	Продолжительность сушки, ч
от 0,5×0,6 до 1,2×1,8	350-400	6-8
от 1,2×1,9 до 3,0×2,0	350-400	8-12
от 3,5×2,0 до 5,5×3,0	400-450	16-24
от 5,5×3,0 до 5,5×4,0	400-450	24-36
Свыше 5,5×4,0	400-450	36-48

9.2. Облицовочные и наполнительные формовочные смеси

В тех случаях, когда к качеству поверхности отливок предъявляются повышенные требования, литейная форма изготавливается комбинированной, состоящей из облицовочной и наполнительной смесей. В процессе формовки облицовочная смесь слоем 20-30 мм полностью покрывает модель, а поверх ее опока заполняется наполнительной смесью, которая выполняет функцию только механического наполнителя опоки. Облицовочная же смесь используется для оформления рабочего слоя формы, который непосредственно контактирует в заливаемым расплавом. В связи с этим облицовочная смесь должна обладать низкой пригораемостью, высокой поверхностной прочностью как при комнатной температуре, так и в процессе заливки формы расплавом, низкой газотврной способностью. Исходя из этих требований, облицовочные смеси приготавливаются из высококачественных формовочных материалов и содержат 20-60% свежих материалов (наполнитель, связующий материал) и 40-80 % оборотной смеси и специальных добавок, регулирующих и стабилизирующих технологические свойства (табл.9.6).

Если сравнивать составы ЕФС и ОФС (табл.9.1, 9.4 и 9.6), то, кроме различия в количестве свежих материалов (наполнитель и связующее), наблюдается повышенное содержание в облицовочных смесях специальных добавок, обеспечивающих изготовление отливок с высоким качеством поверхности. При этом следует отметить, что в массовом производстве отливок, особенно на автоматических формовочных линиях облицовочные смеси, как правило, не применяются. Поэтому в табл.9.6 приведены типовые составы ОФС только для машинной формовки встряхиванием с подпрессовкой, а не для обычно используемых в АФЛ прессовых машин.

Из класса сухих облицованных смесей, кроме песчано-глинистых, широкое применение нашли пластичные самотвердеющие смеси (ПСС) на базе жидкостекольных связующих материалов. Основой технологии изготовления литейных форм с использованием ПСС является двухстадийный процесс приготовления смеси. В центральном смесеприготовительном отделении изготавливается базовая смесь, включающая (масс. %): песок кварцевый – 95,5; бентонит – 3,0-5,0; молотый уголь – 2,0-3,0 и жидкое стекло – 5,0-5,5 (сверх 100 %). Эта смесь подается на участок формовки в бункер 5 (рис.9.3), откуда ленточным питателем дозируется в лопастный смеситель 4 периодического действия, куда дополнительно вводится необходимое количество (3,4-4,0 %) феррохромового шлака и все компоненты перемешиваются в течение 60-80 с.

Таблица 9.6

Типовые составы и свойства облицовочных песчано-глинистых смесей

№ смеси	Наименование смеси и способ формовки	отливки	Состав смеси, масс. %					Физико-механические свойства смеси						
			Оборотная смесь	Кварцевый песок	Глиняный связующий материал	Противопригарный материал	Специальные добавки	Прочность при сжатии, МПа	Влажность, %	Газопроницаемость, ед.	Общее содержание мелочи, %	Содержание активной глины, %	Потери при прокаливании, %	Прочность при разрыве после сушки, МПа
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	Для машинной формовки встряхиванием с подпрессовкой (по-сырому)	масса – более 500 кг (стальные и чугунные отливки)	40-50	50-60	4-7	1,5-2,5	1,0-1,5 СДБ	0,04-0,06	4,0-5,0	130-150	8-10	4-6	4,0-5,0	-
2	Для машинной формовки встряхиванием с подпрессовкой (по-сухому)	масса – более 1000 кг (стальные и чугунные отливки)	40-50	50-60	6-10	-	3-10 СДБ, опилки	0,04-0,06	4,0-5,0	100-120	8-12	5-7	-	0,3-0,4

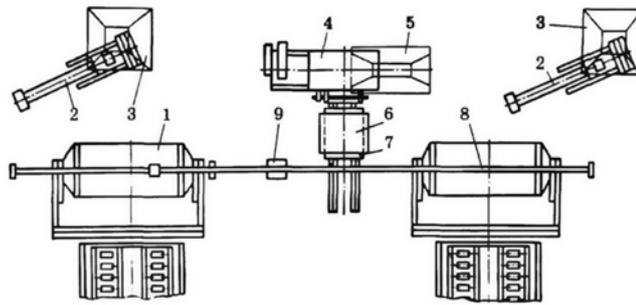


Рис. 9.3 Схема участка изготовления форм из ПСС

После этого готовая ПСС выпускается в ящик 6, находящийся на тележке 7, которая под ходит под монорельс 8. Тельфером 9 ящик 6 подается к одной из двух формовочных машин 1, из- готавливающих верхнюю и нижнюю полуформы. После нанесения на предварительно смазанную разделительным покрытием модель облицовочной ПСС из бункера 3 поворотным ленточным транспортером 2 в опоку подается наполнительная смесь и производится встряхивание. Верхние слои формы доуплотняют пневмотрамбовкой.

Достаточная сырая прочность смеси (0,02-0,03 МПа) дает возможность извлекать модель непосредственно после формовки. Готовые полуформы окрашиваются самовысыхающей или вод- ной противопригарной краской. В случае использования водной краски осуществляется подсушка поверхностного слоя формы в проходных печах при температуре 180-220 °С в течение 15-20 мин, что приводит также к упрочнению слоя ПСС (прочность на сжатие после сушки достигает 0,6-0,8 МПа).

В последние годы все большее распространение получают ПСС, в которых вместо ферро- хромового шлака применяют жидкие отвердители типа сложных эфиров. Отличительной особен- ностью этих смесей является пониженный расход жидкого стекла (до 3 %) и жидкого отвердителя (до 0,3 %), что позволяет получать ПСС, обладающие улучшенной текучестью, высокой прочно- стью и облегченной выбиваемостью из отливок. Наиболее перспективными эфирными отвердите- лями являются ацетаты этиленгликоля, применение которых в составах жидкостекольных смесей позволяет использовать их как для изготовления форм, так и стержней и получать следующие прочностные свойства: прочность на сжатие через 30 мин твердения – до 0,5 МПа, через 1 ч – до 1,3, через 24 ч – до 8,5 МПа. Такие прочностные показатели обеспечивают возможность изготов- ления форм и стержней для производства отливок среднего и крупного развеса. Однако ПСС с ацетатами этиленгликоля имеют весьма низкую живучесть, в связи с чем для их приготовления необходимо применять лопастные быстроходные смесители непрерывного действия, имеющие скорость вращения рабочего вала более 500 об/мин.

Как уже отмечалось, совместно с облицованными всегда применяются наполнительные формовочные смеси, которые не контактируют с расплавом, а служат лишь для заполнения опоки и должны обеспечивать манипуляторную прочность формы. Кроме того, НФС должны обладать газопроницаемостью, достаточной для пропускания образующихся в ОФС в процессе заливки

формы расплавом газов. Учитывая столь невысокие требования, НФС обычно изготавливают на базе выбитой из опоки смеси с добавлением в ее состав 3-5% свежих компонентов (связующий материал, наполнитель, если этого требует технология, вода). Обычно прочность на сжатие песчано-глинистой НФС находится на уровне 0,03 МПа, а газопроницаемость – не ниже 80 ед.

9.3. Самоотвердеющие формовочные и стержневые смеси

Этот класс формовочных смесей относится к смесям для формовки по-сухому и предназначен для изготовления форм крупных (массой более 500 кг) чугунных и стальных отливок, а также отливок из цветных сплавов.

Наибольшее применение для этих целей нашли жидкие самоотвердеющие смеси (ЖСС), которые в отличие от традиционных песчано-глинистых смесей, заливают в опоки или стержневые ящики, а формирование прочности форм и стержней происходит не в результате уплотнения смеси, а вследствие ее отверждения непосредственно в оснастке. Основные преимущества этой технологии состоят в следующем: резко уменьшается трудоемкость изготовления форм и стержней и повышается производительность труда в 3-4 раза, отпадает необходимость в длительной сушке форм и стержней, появляется возможность комплексно механизировать и автоматизировать изготовление форм и стержней в условиях индивидуального и мелкосерийного производства, формирование прочности осуществляется по всему объему формы или стержня; повышается точность форм и стержней, что позволяет снизить припуски на механическую обработку отливок на 15-20% и снизить брак на 25-30%, повышается срок службы модельной оснастки в 2-3 раза, отпадает необходимость в применении громоздких формовочных и стержневых машин; улучшаются санитарно-гигиенические условия труда на участках изготовления форм и стержней.

В табл.9.7 приведены составы ЖСС, а в табл.9.8 – их свойства.

Таблица 9.7

Составы жидких самоотвердеющих смесей

Наименование компонентов	Назначение смеси и количество компонентов, масс.%		
	облицовочная	наполнительная	стержневая
Песок кварцевый	57,0-66,5	58,0-67,0	94,0-96,5
Регенерированный песок	30,0-37,0	30,0-37,0	-
Феррохромовый шлак	3,0-5,0	3,0-5,0	3,0-5,0
Добавка для улучшения выбиваемости	0,5-1,0	-	0,5-1,0
Сверх 100% (жидкая композиция)	6,0-7,0	4,0-5,0	7,5-8,5
10%-ный раствор NaOH	0,2-0,3	0,2-0,3	0,2-0,3
ПАВ (ДС-РАС, КЧНР и др.)	0,05-0,1	0,05-0,1	0,05-0,1
Примечание. В состав жидкой композиции вводится вода до плотности 1280-1320 кг/м ³			

Таблица 9.8

Свойства жидких самоотвердеющих смесей

Параметры смеси	Время твердения, ч	Физико-механические свойства ЖСС		
		облицовочная	наполнительная	стержневая
Текучесть, мм	-	100-106	90-95	115-120
Устойчивость пены, с	-	360-420	300-360	420-600
Влажность, %	-	4,5-5,0	5,0-5,6	5,0-6,0
Прочность на сжатие, МПа	1	0,09-0,12	0,03-0,05	0,15-0,20
	3	0,25-0,30	0,13-0,15	0,35-0,45
	24	0,45-0,60	0,30-0,35	0,60-1,20
Газопроницаемость, ед.	1	150-200	100-120	200-250
	3	200-230	180-200	300-350
	24	300-340	300-340	400-500
Работа выбивки, Дж, после прокалки при 800 °С		30-45	35-30	40-60

Текучесть смеси обеспечивается введением в состав ЖСС поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые в процессе смесеприготовления образуют пузырьки пены, покрывающие зерна песка и снижающие трение между ними. В результате смесь приобретает такое свойство, как текучесть и его можно заливать форму или стержневой ящик.

Как следует из данных, представленных в табл.9.8, вскоре после заливки ЖСС формы или стержневого ящика происходит гашение пены и смесь твердеет на воздухе, постоянно увеличивая прочность равномерно по всему объему. Твердение происходит вследствие взаимодействия жидкого стекла с ФХШ ($2CaSiO_2$), в результате чего образуется сложный гидросиликат $(Na_2O)_m \times (CaO)_n \times (SiO_2)_p \times (H_2O)_q$, являющийся основной структурообразующей фазой. Отличительной особенностью ЖСС является высокая газопроницаемость, особенно после твердения в течение 24 ч, когда полностью из смеси исчезает пена, а образованные ею поры являются причиной высокой газопроницаемости смеси.

Подвижность ЖСС характеризуется текучестью, которая зависит от эффективности процесса 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. Этим условиям в наибольшей степени отвечают лопастные смесители периодического или непрерывного действия.

В установках периодического действия (рис.9.4) сухие компонент (песок и ФХШ) подаются в смежные бункера 1 и 2.

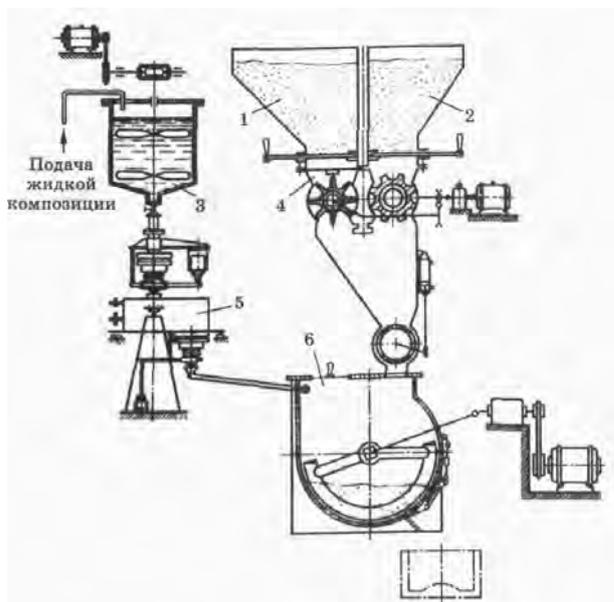


Рис. 9.4 Схема установки периодического действия приготовления ЖСС

Составляющие жидкой композиции в определенных соотношениях загружаются в мешалку 3 и при работающей установке непрерывно перемешиваются во избежание возможного расслоения жидких компонентов. Из бункера 1 и 2 песок и ФХШ поступают в приемный бункер автоматического весового дозатора 4, откуда отдозированное количество сухих компонентов выгружается в лопастный смеситель 6, где перемешивается в течение 60-90 с. Из мешалки 3 жидкая композиция поступает в бак-дозатор 5, откуда отдозированное количество жидкой композиции сливается в смеситель 6, где происходит окончательное перемешивание всех компонентов для приготовления ЖСС. После этого смесь заливается в стержневой ящик или опоку, которые подаются под смеситель по рольгангам или приводному конвейеру.

Учитывая то, что жидкая самотвердеющая смесь обладает повышенной прилипаемостью и хрупкостью, при изготовлении стержневой и модельной оснастки необходимо предусматривать повышенные формовочные уклоны, тщательно выполнять галтели и отъемные части, а также особое внимание уделять отделке рабочей поверхности стержневых ящиков и моделей. Для устранения прилипаемости ЖСС к модельной и стержневой оснастке их поверхности перед соприкосновением со смесью следует покрывать как полупостоянными, так и разовыми разделительными составами. Из полупостоянных покрытий лучшими являются химически стойкий лак ХСЛ на основе перхлорвинилового смолы и полиуретановый лак УР-24. Из разовых разделительных покрытий лучшие результаты дают водные растворы эмульсола в соотношении 1:1, мазута с керосином и серебристым графитом (1:1:0,5), жирового гудрона с керосином или соляной (0,3:1) и др.

Получение 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 небольшой усадки, происходящей при отверждении смеси вследствие гашения в ее объеме пены. 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 стержне-

вые ящики до заливки смеси или погружают в смесь сразу после заполнения ящика смесью.

В тех случаях, когда это возможно, стержни из ЖСС следует делать пустотелыми, а при изготовлении форм целесообразно пользоваться профильными опоками или жакетами. Средние и крупные формы рекомендуется изготавливать двухслойными, состоящими из облицовочной и наполнительной ЖСС, отличающейся пониженным расходом жидкого стекла.

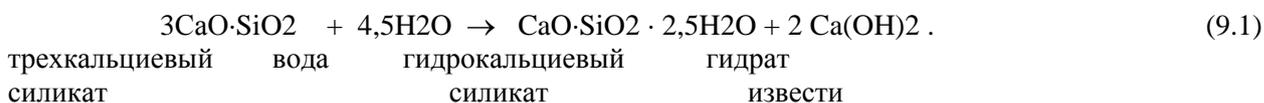
Для более качественного заполнения жидкоподвижной смесью стержневых ящиков и опок средних размеров следует применять кратковременную в течение 10-20 с вибрацию при частоте 10-30 кГц и амплитуде колебаний 0,1-0,5 мм.

Стержни и формы из ЖСС обладают повышенной пористостью поверхности, поэтому их следует тщательно окрашивать противопожарными покрытиями. Если используются водные краски, то необходимо осуществлять подсушку окрашенных форм и стержней при температуре 200-250 °С в течение 30-120 мин в зависимости от их размеров.

При изготовлении крупных (массой до 50-70 т) единичных отливок (шестерен, плит, гребных насосов и др.) целесообразно использовать так называемые цементные ПСС, основой которых является песок, а связующим – цемент.

К преимуществам песчано-цементных форм относятся возможность получения отливок с повышенной точностью размера; устранение процесса сушки форм; увеличение производительности труда за счет уменьшения длительности (примерно на 30%) уплотнения формы; отсутствие необходимости укрепления формы шпильками и гвоздями; уменьшение брака отливок по засорам, обвалам и газовым раковинам и др. Эти преимущества обуславливаются главным образом физико-механическими свойствами смесей: самозатвердеванием при выдержке на воздухе, высокой прочностью на сжатие, высокой газопроницаемостью и текучестью и др. В составы песчано-цементных смесей входят свежий кварцевый песок (20-50%), оборотная цементная смесь (60-50%), портландцемент (7-10%) и вода (8%). Прочность смеси перед заливкой формы расплавом обычно составляет 0,8-1,5 МПа.

Самоотверждение песчано-цементных смесей обуславливается процессом образования гидрата извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в результате распада дисперсных клинкерных частиц цемента при его соприкосновении с водой. Этот процесс протекает по реакции



Оптимальная температура твердения – гидратация цементно-песчаных смесей равна 16-18 °С. Песчано-цементные формы изготавливаются по моделям или шаблонам с уплотнением смесей вручную или на формовочных машинах.

Основным недостатком цементных смесей является большая длительность процесса их отверждения (до 2-3 сут), что не позволяет широко внедрить эти смеси в технологические процессы изготовления форм и стержней.

Для устранения этого недостатка можно вводить в состав цементных ПСС водорастворимые гидролизные сахара (ВГС), которые не только ускоряют процесс отверждения, но и обеспечи-

вают повышение прочностных свойств смесей. Весьма важным положительным свойством цементных смесей, в отличие от жидкостекольных, является их облегченная выбиваемость из отливок.

Положительные качества песчано-цементных смесей с ВГС позволили успешно использовать их на многих заводах страны. Например, в ПО «Петрозаводскбуммаш» цементные ПСС применяют для изготовления форм и стержней при получении чугунных и стальных отливок массой от 7 до 14 т.

Весьма перспективными с точки зрения высокой прочности, нетоксичности, легкой выбиваемости из отливок являются фосфатные ПСС. Фосфатное связующее представляет собой гетерогенную систему, состоящую из двух компонентов: порошка, обладающего основными свойствами, и кислоты. Химическое взаимодействие между ними приводит к самозатвердеванию смеси на воздухе. Продукты реакции – гидраты солей ортофосфорной кислоты – обладают связующими свойствами и в затвердевшем состоянии представляют собой неорганические полимеры.

Наиболее эффективными являются магнийфосфатные смеси, используемые ПО «Ижорский завод» для изготовления форм и стержней при получении средних и крупных стальных отливок с толщиной стенок 300 мм и массой до 60 т. В табл.9. приведены составы и свойства магнийфосфатных смесей. Смесь 1 применяют для средних стальных отливок с толщиной стенки 60-150 мм, смесь 2 – для крупных массивных стальных отливок с толщиной стенки 300-600 мм, смесь 3 – для средних и крупных чугунных отливок с толщиной стенки 50-120 мм. Формы и стержни из фосфатных смесей изготавливают традиционными способами, после отверждения окрашивают, подвергают поверхностной подсушке аналогично тому, как это было описано при использовании жидкостекольных ПСС.

Таблица 9.9

Составы магнийфосфатных смесей

Компоненты	Содержание компонентов (масс.%) в смесях №		
	1	2	3
Кварцевый песок	100	100	100
Пассивированный металлургический порошок	1,2-1,6	-	-
Плавленый магнезит	-	1,1-1,3	-
Магнезитохромит	-	-	6,0-7,0
Ортофосфорная кислота	6,0-7,0	2,0-2,2	5,0-6,0
Свойства смесей			
Живучесть, мин	14-16	35-40	10-12
Прочность при сжатии, МПа, через:			
1 час твердения	0,8-1,0	0,7-0,8	0,7-0,9
4 часа твердения	2,0-2,2	2,5-2,8	1,9-2,1

24 часа твердения	3,0-3,2	5,0-5,6	2,7-3,0
-------------------	---------	---------	---------

В настоящее время из класса ПСС большое применение имеют жидкостекольные смеси с жидкими отвердителями сложноэфирного типа, которые содержат пониженное количество связующего (3,5-4,0%), легко уплотняются вибрацией, позволяют получать широкий диапазон значений живучести, имеют высокую прочность после отверждения и хорошую выбиваемость из отливок. Как уже отмечалось в § 4.2 к классу жидких отвердителей жидкостекольных смесей относятся сложноэфирные материалы, наиболее часто из которых применяют пропиленкарбонат и ацетат этиленгликоля. Типовой состав такой ПСС включает в себя (масс.%): обогащенный кварцевый песок – 100; жидкое стекло ($m = 2,35-2,45$, $\rho = 1450-1480$ кг/м³) – 3,0-3,5; жидкий отвердитель – 0,3-0,4. Такая смесь приготавливается, как правило, в лопастном смесителе и имеет связующие физико-механические свойства: живучесть 6-15 мин, прочность при сжатии, МПа: через 1 час твердения 0,6-1,0; через 3 часа твердения 1,2-1,6; через 24 часа твердения – менее 0,2%. Механизм отверждения жидкостекольных ПСС с эфирными отвердителями описывается химическими реакциями (4.29) и (4.30).

10. СТЕРЖНЕВЫЕ СМЕСИ

Учитывая то, что стержни предназначены для формирования внутренней поверхности отливки, то в процессе заполнения формы расплавом они полностью омываются им. Исходя из этого, к стержневым смесям предъявляются повышенные требования по прочности, термостойкости, газотворности, податливости и выбиваемости из отливок. Эти требования в равной мере зависят как от технологии изготовления стержней, так и от их класса сложности, который определяется геометрическими размерами и конфигурацией, условиями работы в литейной форме и требованиями к качеству литой поверхности. В зависимости от этих параметров стержни делят на пять классов [24]:

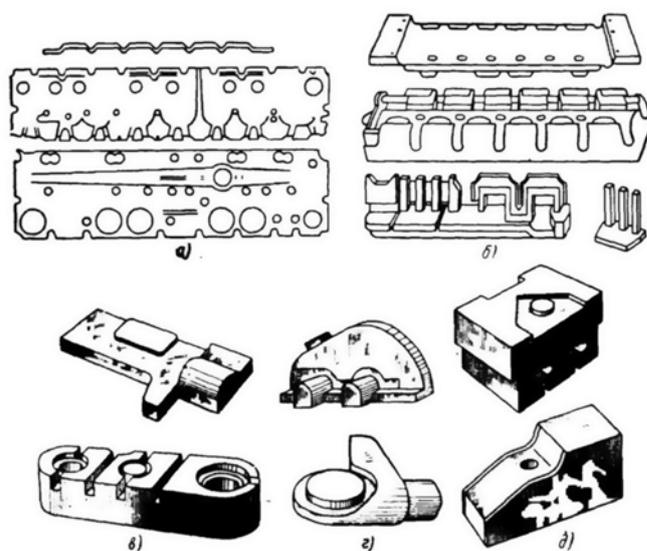


Рис. 10.1 Классификация стержней.

I класс – стержни (рис.10.1,а) сложной конфигурации и тонкого сечения, сильно омываемые металлом, имеющие небольшие узкие знаки, образующие в отливках необрабатываемые внутренние полости, к чистоте поверхности которых предъявляются повышенные требования. Примером стержней этого класса могут служить ленточные стержни для изготовления отливок корпусов двигателей внутреннего сгорания.

II класс – стержни (рис.10.1,б) сложной конфигурации, обладающие более развитыми знаками по сравнению со стержнями I класса, имеющие, наряду с массивными частями, очень тонкие выступы, ребра и перемычки, образующие в отливках полностью или частично необрабатываемые полости, к чистоте поверхности которых предъявляются повышенные требования. Примером стержней II класса могут быть стержни головки блока автомобилей, авиационных поршневых двигателей, сложные стержни компрессоров и др.

III класс – центровые стержни (рис.10.1,в) средней сложности, не имеющие особо тонких частей, опирающиеся на массивные знаки и образующие в отливках полости, к чистоте поверхности которых предъявляются повышенные требования. К стержням III класса относятся кусковые

стержни картеров, рубашек и др.

IV класс – стержни (рис.10.1,г) простой конфигурации, образующие в отливках обрабатываемые и необрабатываемые поверхности, а также внешние стержни средней и низкой сложности. К чистоте поверхности, образованной этими стержнями, особых требований не предъявляется.

V класс – массивные стержни (рис.10.1,д), образующие большие внутренние полости в крупных отливках.

При изготовлении стержней I класса сложности смесь должна обладать высокой прочностью и поверхностной твердостью в сухом состоянии, низкой прочностью во влажном состоянии, высокой текучестью, минимальной газотворностью, высокой податливостью и хорошей выбиваемостью.

Стержневая смесь для стержней II класса должна удовлетворять тем же самым требованиям, но иметь большую прочность во влажном состоянии, чтобы массивные и высокие части стержней не разрушались под собственным весом. Стержни II класса имеют более развитые знаки, поэтому допускается применение связующих материалов с повышенной газотворной способностью.

От стержневой смеси для стержней III класса требуются повышенная прочность во влажном состоянии, средняя прочность в сухом состоянии, хорошая податливость и легкая выбиваемость.

Стержневая смесь для стержней IV и V классов должна иметь высокую прочность во влажном состоянии, относительно небольшую прочность в сухом состоянии и хорошую податливость. Рабочую поверхность крупных стержней для толстостенных стальных и чугунных отливок изготавливают из облицовочной смеси, от которой требуются термостойкость, высокая прочность в сухом и влажном состояниях.

Технологические свойства стержневых смесей определяются соответствующим выбором связующих материалов и технологией изготовления стержней.

10.1 Классификация стержневых смесей

В современных литейных цехах известно использование многообразных технологий изготовления стержней различной группы сложности, имеющих серийность от единиц до десятков тысяч штук. Единственным общим фактором для большинства технологий изготовления стержней является процесс их отверждения. В зависимости от этой характеристики, а также от химической природы связующего материала и реологических свойств все стержневые смеси можно классифицировать следующим образом (табл.10.1).

Таблица 10.1

Классификация химически твердеющих смесей

№ смеси	Характер отверждения	Природа связующего материала			
		органическая		неорганическая	
		пластичные смеси	сыпучие и жидкоподвижные смеси	пластичные смеси	жидкоподвижные смеси

1	Отверждаемые конвективной сушкой вне оснастки		Песчано-масляные (на основе натуральных или искусственных масел)	-	Песчано-жидкостекольные, фосфатные	-
2	Отверждаемые в нагреваемой оснастке	В горячих ящиках	Hot-box – процесс	Оболочковые смеси (roning-процесс)	-	-
3		В теплых ящиках	Warm-box-процесс	-	-	-
4	Отверждаемые продувкой	Газом	Триэтиламин, диэтиламин, метилформиат, CO ₂ , SiO ₂	-	CO ₂ -процесс	-
5		Воздухом	Холодный или нагретый воздух	-	Песчано-жидкостекольные	-
6	Самотвердеющие (холодотвердеющие ХТС)		Маложивучие ХТС	ЖСС на синтетических смолах и СДБ	ПСС на жидком стекле, песчано-фосфатные, цементные смеси	ЖСС на жидком стекле

Таким образом, исходя из классификации (табл.10.1), все процессы изготовления стержней из химически твердеющих смесей можно разделить на 3 основных вида:

- процессы горячего отверждения вне стержневой оснастки (№ 1, табл.10.1);
- процессы горячего отверждения в оснастке (№ 2, 3);
- процессы холодного отверждения в оснастке (№ 4, 5, 6).

Процессы изготовления стержней из холодотвердеющих смесей можно разделить на процессы с использованием самотвердеющих смесей (маложивучие холодотвердеющие смеси (ХТС) и процессы холодного отверждения с продувкой газообразными катализаторами (ХТСГ). Принимая во внимание природу используемого связующего, процессы ХТС можно разделить на процессы изготовления стержней с использованием неорганических связующих (смеси на основе жидкого стекла, металлофосфатных связок с порошкообразными и/или жидкими отвердителями) и органических связующих (смеси на основе различных комбинаций фурановых, карбамидно-фурановых, фенольных, полиуретановых и других смол с жидкими и/или порошкообразными катализаторами – кислотами, эфирами, аминами и др.).

Процессы изготовления стержней с использованием газообразных катализаторов (ХТСГ) также можно разделить на процессы изготовления стержней с использованием неорганических связующих (жидкостекольные смеси с продувкой CO₂) и органических связующих (различные методы, в зависимости от типа применяемых связующих и катализаторов: Колд-бокс-амин-процесс, варианты SiO₂ и CO₂- процессов, Ред-сет-процесс, Бетасет-процесс).

Процессы изготовления стержней в горячей оснастке в зависимости от технологических особенностей подразделяются на процессы отверждения стержней в тепловой оснастке, горячей осна-

стке (классическая технология Hot-Vox) и процесс изготовления оболочковых стержней на основе лакированной смеси (Кронинг-процесс).

Процесс горячего отверждения стержней вне оснастки представлен в основном методом изготовления стержней на основе масляных и некоторых других связующих с последующей тепловой сушкой.

При выборе способа изготовления стержней исходят из комплекса экологических, технологических и экономических характеристик процессов с учетом специфических особенностей конкретного производства. Как правило, областью применения процессов с использованием маложижучих самотвердеющих смесей (ХТС) является единичное, мелкосерийное и, иногда, серийное производство. Это объясняется сравнительно невысокой производительностью, присущей данным процессам. В свою очередь, повышению производительности данных процессов препятствует зависимость скорости отверждения от живучести таких смесей. Подобная зависимость, требующая чрезвычайно быстрого использования свежеизготовленной смеси, в значительной мере препятствует организации высокопроизводительных машинных способов изготовления стержней.

Методы изготовления стержней с отверждением их вне оснастки, несмотря на удовлетворительные рабочие характеристики стержней, изготовленных по данным процессам, в последнее время в массовом и крупносерийном производстве используются все реже. Серьезным недостатком, препятствующим развитию данного направления производства стержней является невозможность точного (гарантированного) получения требуемых геометрических размеров стержней, отверждаемых вне оснастки.

10.2. Стержневые смеси, отверждаемые конвективной сушкой

Основной целью процесса сушки является удаление влаги из стержней для придания им повышенной прочности и газопроницаемости, а также для уменьшения газотворной способности. Процесс сушки зачастую удлиняет производственный цикл изготовления стержней, повышает его энергоемкость. В связи с этим сушку следует применять только в тех случаях, когда без этого не обеспечивается высокое качество отливок. При этом для осуществления сушки стержень извлекается из стержневого ящика и укладывается на металлическую сушильную плиту (драйер), на которой он подается в сушильную печь.

В литейном производстве под сушкой понимают тепловую обработку стержней, при которой наряду с удалением влаги происходят и физико-химические процессы, которые условно можно разделить на два периода.

В начальный период преобладают процессы испарения влаги с поверхности высушиваемого материала; диффузия влаги к поверхности материала в этот период незначительна. Во второй период скорость удаления влаги из материала определяется в основном скоростью диффузии влаги из глубинных слоев высушиваемого материала к поверхности. Относительная продолжительность каждого из периода зависит от начальной влажности материала. Для материалов влажностью 4-8% продолжительность первого периода практически равна нулю.

Испарение влаги с поверхности стержней зависит от следующих факторов: 1) влажности газо-

вой среды, окружающей стержень; 2) температуры этой среды; 3) скорости движения газов над поверхностью стержня; 4) барометрического давления. Чем ниже влажность, выше температура, больше скорость движения газов и меньше давление, тем интенсивнее идет процесс испарения.

Диффузия влаги из глубинных слоев стержня зависит от зернового состава смеси и содержания влаги в исходном материале. Процесс сушки нельзя ускорить только улучшением условий для испарения влаги с поверхности материала, так как влага из глубинных слоев из-за незначительной скорости диффузии влага не успевает поступать к поверхности испарения. На поверхности стержня может образоваться корочка сухого материала, в котором под действием усадки возникают трещины.

Стержни в сушилах нагревают передачей тепла от теплоносителей – газов или излучающих элементов-нагревателей путем конвекции или радиации. Чаще всего применяют сушила, в которых тепло передается конвекцией. Процесс сушки стержней делится на три периода:

I - период прогрева; стержни прогреваются до заданной температуры по всему объему: скорость прогрева зависит от теплофизических свойств высушиваемого материала, а также интенсивности передачи тепла теплоносителем;

II - период постоянной скорости сушки – протекает при некоторой оптимальной температуре; влага из материала удаляется преимущественно за счет образования паров воды в глубине тела и диффузии к поверхности высушиваемого материала;

III – период охлаждения стержней после сушки – протекает при низкой скорости охлаждения для устранения образования поверхностных трещин; чтобы влага из атмосферы не поглощалась стержнем, их необходимо извлекать при низкой температуре.

Удаление влаги, содержащейся в стержневой смеси, происходит за счет нагрева их газами, получаемыми при сгорании топлива, до температуры парообразования. Пар проходит сквозь поры стержней и удаляется вместе с топочными газами и воздухом. В начале процесса сушки влажность в наружных и внутренних слоях смеси практически одинакова и испарение влаги происходит из поверхностных слоев. Затем влага из внутренних слоев стержней перемещается к наружным слоям и вновь испаряется с их поверхности. Так протекает процесс испарения влаги до окончания сушки стержней.

Процесс удаления влаги ускоряется с повышением температуры сушки. Однако слишком большое и быстрое увеличение температуры сушки, особенно в ее начальный период, приводит к образованию на поверхности стержней плотной сухой корки, препятствующей испарению влаги. Кроме того, под действием давления пара, образующегося внутри стержня, корка растрескивается и, следовательно, ухудшает качество высушиваемой поверхности.

Появление трещин может быть вызвано также неравномерным прогревом массивных стержней. Следует учитывать, что с возрастанием газопроницаемости стержневой смеси увеличивается скорость испарения влаги. Для качественной сушки стержней необходимо, чтобы процессы испарения, удаления влаги и поглощения водяных паров топочными газами протекали непрерывно.

Теплообмен между газами и высушиваемыми стержнями зависит от поверхности, омываемой

газами, от температуры, скорости движения газов и времени сушки. Для увеличения поверхности сушки стержней, как уже отмечалось, сушильные плиты изготавливают с отверстиями.

В зависимости от способа нагрева и передачи тепла стержням различают контактный, радиационный и конвекционный способы сушки.

При контактной сушке нагретая поверхность непосредственно соприкасается с высушиваемой поверхностью и тепло передается за счет теплопроводности. При сушке таким способом тепло стержням передается от нагретой металлической плиты через сушильную плиту, что обуславливает неравномерность прогрева стержней и ухудшение качества сушки. Такой способ сушки стержней применяют очень редко.

При радиационной сушке тепло стержням, находящимся на некотором расстоянии от источника, передается теплоизлучением. В качестве источников тепла используют электроспирали, электролампы, газовые горелки, керамические панели и др. При этом способе сушки хорошо прогреваются лишь открытые поверхности стержней. Радиационную сушку в основном применяют для поверхностной подсушки стержней после их отделки и окраски.

Конвекционный способ нагрева является наиболее предпочтительным способом сушки стержней. Топочный газ или горячий воздух, обтекая поверхность стержней, быстро нагревает их, в результате чего происходит интенсивное испарение влаги и равномерное высушивание. При этом способе допускается достаточно высокая температура топочных газов. Для улучшения теплопередачи в сушиле повышают скорость движения газов.

В процессе сушки под воздействием температуры преобразуется и связующий материал стержневой смеси. Для каждого связующего в зависимости от его природы имеется вполне определенная температура нагрева, при которой достигаются наилучшие физико-механические свойства стержней. В связи с этим для каждого типа стержневой смеси, а также в зависимости от габаритов, массы и сложности стержней устанавливают вполне определенный режим сушки. Режим сушки зависит также от способа сушки и от характеристики сушильного агрегата.

Температуру сушки выбирают в зависимости от типа применяемых связующих. Так, стержни, содержащие каолиновую глину, сушат при температуре 300-400 °С, а при использовании бентонитовых глин – 200-250 °С. Смеси на СП, СБ, КО, СДБ сушат при 250-300 °С, а с различными маслами – при 180-230 °С (табл.10.2).

Таблица 10.2

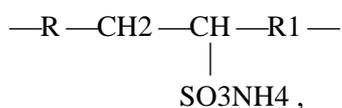
Режим сушки стержней

Связующие	Температура сушки, °С	Продолжительность сушки в ч при массе стержня					
		до 1,5	1,5-20	20-35	35-75	75-150	150
Органические	160-240	0,4-0,8	1,0-2,0	2,0-3,0	3,5-5,0	5,0-6,0	6,0-7,0
Глинистые	300-350	2,0-3,0	4,0-5,0	6,0-7,0	8,0-9,0	10,0-11,0	12,0-24,0
Жидкое стекло	200-250	0,3-0,5	0,75-1,0	0,75-1,0	1,0-2,0	2,0-3,0	2,0-5,0
Термоактив-	250-300	0,3-0,5	0,6-1,0	0,75-1,3	0,7-1,5	0,9-1,8	-

ные смолы							
-----------	--	--	--	--	--	--	--

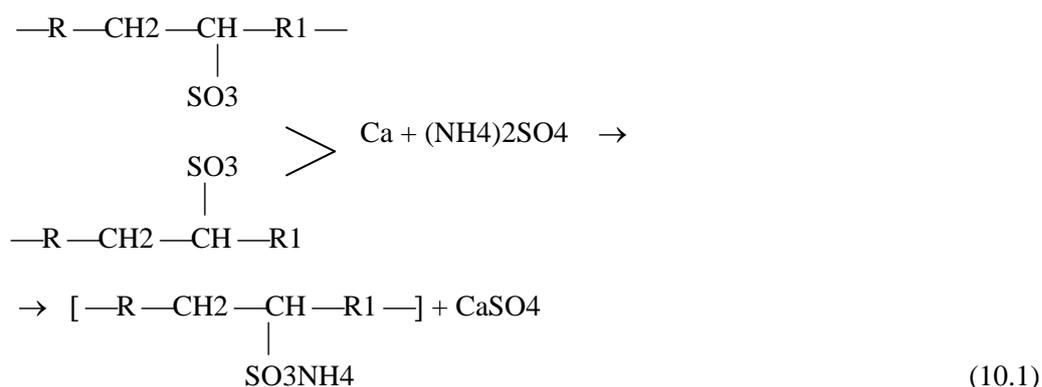
Как следует из данных, представленных в табл.10.2, общим недостатком смесей на основе различных связующих является высокая длительность процесса сушки стержней в сушилах (до 24 ч), что увеличивает производственный цикл, зачастую вызывает коробление стержней и снижает геометрическую точность отливок. Кроме того, сушильные печи занимают большие производственные площади и потребляют огромное количество энергии. Поэтому этот способ изготовления стержней с каждым годом все меньше используется в литейных цехах. Однако, несмотря на указанные недостатки, все же около 5-8 % стержней в отечественных литейных цехах, особенно в индивидуальном и мелкосерийном производстве, изготавливаются с использованием этой технологии. При этом смеси (табл.10.3) на основе растительных масел применяют для изготовления достаточно ответственных стержней I и II классов сложности, а смеси, содержащие в качестве связующего материала ГТФ, ЧГУ, СДБ, ЖС – для изготовления стержней III-У классов сложности. Помимо указанных связующих материалов, придающих стержням сухую прочность, в составах песчано-масляных и песчано-жидкостекольных смесей применяют формовочную глину с целью повышения прочности стержней во влажном состоянии и предупреждения их деформации и разрушения после изготовления, извлечения из стержневого ящика и транспортировки в сушильную печь (смеси 4-7). В тех случаях, когда смесь предназначена для пескодувного или пескострельного процессов изготовления стержней (смеси 1-3) и к ней предъявляются повышенные требования по текучести, а сырая прочность при этом должна быть минимальной, то в ее состав не следует вводить глиняный связующий материал или СДБ. Как правило, в состав смеси № 7, кроме указанных компонентов, вводятся специальные добавки, улучшающие податливость и выбиваемость стержней из отливок. Использование в составах смесей фосфатного связующего (смесь № 8) позволяет получать стержни, успешно применяемые для изготовления отливок из черных сплавов. При этом, наряду с повышенной газопроницаемостью, эти стержни имеют достаточно низкую газотворность (менее 8 см³/г) и удовлетворительную выбиваемость из отливок. Однако, как жидкостекольные, так и фосфатные, а также смеси, содержащие СДБ, имеют существенно более низкую прочность после отверждения, чем песчано-масляные стержни, что не позволяет применять их для изготовления сложных стержней I-II групп.

Концентраты сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ), называемые также лигносульфонатами техническими (ЛСТ), являются продуктом целлюлозно-бумажного производства при получении целлюлозы по сульфитному способу и представляют собой кальциевые, магниевые, натриевые, аммонийные соли (или смеси этих солей) лигносульфоновых кислот. СДБ состоит из лигносульфонатов с одно-, двух- и трехвалентными катионами. Лигносульфонаты с одновалентными катионами имеют структуру тонких удлинённых цепей



а поливалентные катионы связывают анионы лигносульфоновой кислоты в более громоздкие, менее подвижные структурные фрагменты. Наличие сульфогрупп, способных к реакциям ионооб-

мена, обуславливает возможность активации лигносульфонатов посредством замещения в них polyvalentных катионов на одновалентные:



Активация по реакции (10.1) направлена, в первую очередь, на повышение реакционной способности, адгезионной и когезионной прочности связующего материала и может осуществляться с помощью практически любых минеральных солей с одновалентными катионами, например, сульфата аммония, вводимого непосредственно в смесь в количестве 0,3-0,5%. При этом сухая прочность смесей 4,5,6 (табл.10.3) может быть увеличена на 25-30%, а длительность сушки – уменьшена на 30-40%.

10.3. Стержневые смеси, отверждаемые в нагреваемой оснастке

Как указано в табл.10.1, эта группа смесей подразделяется на два основных вида:

- смеси, отверждаемые в горячих ящиках (пластичные - Hot-Box-процесс; сыпучие - Croning-процесс);
- смеси, отверждаемые в теплых ящиках (Warm-box -процесс).

Hot-Box –процесс используется в массовом и крупносерийном производствах стержней I-III групп сложности для отливок из различных сплавов. В настоящее время имеется большое многообразие смесей для изготовления стержней в нагреваемой оснастке, основу которых составляет сухой среднезернистый кварцевый песок, на 100 мас. % которого в типовом составе смеси используются (масс.%): смоляной связующий материал – 1,5-3,0; катализатор – 0,20-0,50; специальные добавки 0,4-2,0. Выбор типа и количества связующего материала зависит от многих факторов, основными из которых являются: вид сплава отливки, геометрические размеры стержня, технологически необходимая скорость отверждения и прочностные показатели стержня и др. Принципиально для реализации этой технологии могут быть использованы любые смоляные связующие материалы, описанные в параграфе 4.5. Однако, применение каждого из них имеет свои как положительные, так и отрицательные стороны.

Так, смеси на карбидно-формальдегидных связующих обладают достаточно высокой реакционной способностью, но из-за низкой термостойкости в отвержденном состоянии могут быть рекомендованы только для цветного, преимущественно алюминиевого литья. Вместе с тем, использование в качестве исходного мономера меламина (Тпл = 351 0С) взамен карбамида (Тпл = 133 0С) позволяет значительно повысить термостойкость карбамидно-формальдегидных связующих и использовать их для изготовления стержней чугунных отливок. Однако наличие в составе смолы

большого количества азота не позволяет применять эти смолы для производства стальных отливок.

Фенолформальдегидные смолы обладают целым рядом достоинств, главные из которых – высокая термостойкость, отсутствие азота, невысокая стоимость, поэтому они нашли применение в основном для производства стальных отливок. Вместе с тем, реакционная способность их по сравнению с карбамидно-формальдегидными смолами ниже и, следовательно, время отверждения больше. Из этого класса связующих наиболее часто применяют фенолоспирт, СФ 480, СФ 3042 и др. (табл.4.21).

Карбамидно-формальдегидно-фурановые связующие, как показала практика, являются наиболее реакционноспособными. Стержни, изготовленные на этих связующих, обладают очень высокой прочностью и достаточно высокой гидро- и термостойкостью. Однако из-за наличия азота они применяются в основном только для изготовления стержней чугуновых отливок. В отечественных литейных цехах применяют: Фуритол-80, КФ-40, КФ-90, БС-40 (табл.4.21).

Фенолокарбамидно-формальдегидные смолы (табл.4.21) являются промежуточными между феноло- и карбамидно-формальдегидными, имеют улучшенную термо- и гидростойкость по сравнению с карбамидными и более высокую реакционную способность по сравнению с фенольными. Применяются для изготовления стержней крупных отливок.

Карбамидно-фенолоформальдегидно-фурановые смолы Фуритол 107, Фуритол 127 и др. (табл.4.21) имеют значительно уменьшенное количество азота, по реакционной способности не уступают карбамидно-фурановым смолам, обладают хорошей термо- и гидростойкостью, однако очень дороги. Применяются в основном для стержней чугуновых и стальных отливок.

Для придания смесям требуемых, как физико-механических, так и теплофизических свойств в их составах используются специальные добавки (табл.10.4).

Таблица 10.4

Характеристика специальных добавок

Наименование	Назначение
Серебристый графит	Для увеличения теплопроводности смеси
Стеарат цинка или кальция	Для уменьшения прилипаемости стержней к горячей оснастке, увеличения текучести смесей
«Неол»	Для повышения текучести смеси
Этиловый спирт	Для увеличения живучести смеси
Керосин	Для уменьшения прилипаемости смеси к оснастке
Пигмент железистый	Для предотвращения образования просечек

Основные разновидности катализаторов, способствующих ускорению процесса отверждения стержней, приведены в табл.4.24, которые представляют собой водные растворы солей кислот, устойчивых при нормальных температурах. При повышении температуры эти соли в водном растворе (вода содержится в смоле, песке, катализатор) диссоциируют с образованием сильной дис-

социированной кислоты. Так как все используемые в этой технологии смолы являются поликонденсационными, то процесс поликонденсации олигомеров (отверждения смолы) при повышенной температуре и в присутствии сильной кислоты или смеси кислот проходит очень быстро. Использование кислотных катализаторов для отверждения сырых и песчано-смоляных смесей предъявило особые требования к пескам.

Наличие в песке основных окислов и карбонатов приводит к расходу диссоциированной кислоты, образующейся в результате разложения латентных катализаторов, на нейтрализацию оснований. Использование основных песков ($pH = 7,5$) может привести к неотверждению стержней либо к значительному падению прочности. Таким образом, требования к химии песка для изготовления песчано-смоляных смесей ограничивают суммарное содержание щелочных примесей значением 0,4%, а показатель pH должен быть равен 6,5-7,5. Кроме того, к пескам предъявляется требование содержания глинистой составляющей не выше 0,5% и влажности не более 0,1%. Использование песка с указанными параметрами обеспечивает хорошие технологические свойства смеси, игнорирование же их приводит к перерасходу связующих и катализаторов, что удорожает технологический процесс, увеличивает время отверждения и приводит к ухудшению санитарно-гигиенических условий труда. Зернистость песков оказывает большое влияние на качество поверхности отливок, а также на расход связующего и катализатора. Практика показывает, что наиболее эффективным является применение песков с зернистостью 016 и 02.

Приготовление смеси осуществляется путем перемешивания компонентов, как правило, в лопастном смесителе. Из-за довольно высокой вязкости связующих предпочтительно проводить перемешивание смеси в оборудовании, имеющем скорость вращения вала не более 30 об/мин. Перемешивание в быстроходных смесителях приводит к разогреву смеси, падению прочности, осыпанию отвержденных стержней. Готовая смесь надувается либо настреливается в нагретую до температуры 200-250 0С стержневую оснастку и отверждается в ней.

При этом нагрев стержневых ящиков может быть газовый или электрический, а в случае применения в оснастке больших съемных частей в виде болванов используют комбинированный (газовоэлектрический) нагрев.

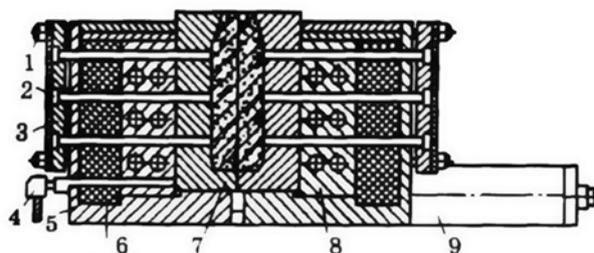


Рис. 10.2 Схема стержневого ящика со встроенными нагревателями

В качестве примера на рис.10.2 представлена схема стержневого ящика со встроенными нагревателями, состоящего из двух половин 7, закрепленных в корпусах 5, нагревательных элементов 8, плит 3 с толкателями 2 и контролкателями, изоляционных прокладок 6. Корпуса 5 соединены колоннами 9. Плиты толкателей смонтированы на направляющих 1, обеспечивающих

направленное их перемещение. Температуру ящика регулируют по показаниям термопары 4, вмонтированной в нагревательную плиту. Смесь в таком ящике выдерживается в течение такого периода времени, пока не образуется поверхностная корочка, прочность которой достаточна для того, чтобы, не нарушив конфигурацию, извлечь с помощью толкателей 2 стержень из открывшегося ящика. После этого неотвержденная внутренняя часть стержня продолжает отверждаться вне стержневого ящика за счет тепла, аккумулированного стержнем.

Используемые, как уже указывалось, в пескодувном и пескострельном процессах изготовления стержней смеси для нагреваемой оснастки должны иметь следующие свойства:

- текучесть – не менее 65%;
- прочность на сжатие во влажном состоянии – 0,005-0,007 МПа;
- прочность при растяжении после отверждения:
 - в горячем состоянии – 0,30-0,50 МПа,
 - в холодном состоянии - 1,4-2,6 МПа;
- газотворная способность – 15-20 см³/г;
- газопроницаемость – 120-170 ед;
- осыпаемость – 0,05-0,1 %.

Технология изготовления стержней в нагреваемой оснастке отличается в нагреваемой оснастке отличается следующими основными преимуществами:

- высокой производительностью оборудования, основанной на высокой скорости отверждения смесей;
- высокой прочностью и размерной точностью стержней;
- низкой гигроскопичностью, позволяющей осуществлять хранение стержней в течение нескольких суток после их изготовления без потери или геометрической точности и прочности;
- возможностью изготовления отливок с высокой геометрической точностью и минимальными припусками на механическую обработку и трудозатратами на процессы очистки отливок.

Наряду с указанными преимуществами, технология Hot-Vox-процесс имеет и ряд существенных недостатков, основные из которых следующие:

- высокая энергоемкость процесса;
- возможность использования только металлической оснастки, которая вследствие температурных нагрузок зачастую подвергается короблению;
- достаточно высокая газотворность, способная вызывать появление в отливках газовых дефектов, а также осуществлять загрязнение окружающей среды и ухудшать экологическую ситуацию как в литейном цехе, так и за его пределами.

Процесс «теплых ящиков» или Warm-box –процесс является разновидностью Hot-Vox-процесса. Его особенностями являются более низкий уровень температур отверждения (150-170 0С) и соответственно снижение валового количества токсичных выделений. Связующая система Warm-box –процесса основана на применении фенолофурановых или карбамидно-фурановых смол с высоким содержанием фурилового спирта (более 60%), то есть смол, применяемых для изготов-

ления стержней из маложивучих кислотнотверждаемых ХТС. Катализаторами могут служить соли сульфоновых кислот. На практике же наибольшее распространение нашли тозилаты меди-медные соли паратолуолсульфокислоты. Для этого процесса характерно малое общее количество воды в связующей системе, снижающей активность катализатора и замедляющей отверждение. Требования к пескам и в целом составы смесей в этом процессе аналогичны Hot-Vox-технологии. Целесообразность использования Warm-box –процесса связана, в первую очередь, со снижением расходов на ремонт оснастки, уменьшением затрат на энергию в связи с тем, что температура стержневого ящика существенно ниже, чем в Hot-Vox-процессе. Это же является причиной снижения при отверждении стержня газовых выделений, что благоприятно сказывается на состоянии окружающей среды в литейном цехе.

Однако, несмотря на указанные достоинства, Warm-box-процесс не нашел широкого применения в литейных цехах, что связано с использованием дорогостоящих связующих материалов и катализаторов отверждения, что делает этот процесс экономически малопривлекательным.

Другой разновидностью процесса изготовления стержней в нагреваемой оснастке является изготовление оболочковых стержней (Croning-процесс) из сухих смесей на основе терморезактивных фенолформальдегидных порошкообразных связующих типа СФ-010, СФ-011, СФ-015, СФП-011Л, содержащих 7-15% уротропина. Типовые составы таких смесей для изготовления отливок из различных сплавов приведены в табл.10.5.

Таблица 10.5

Составы сыпучих песчано-смоляных смесей для изготовления стержней в нагретой оснастке

Составляющие смесей	Массовая доля составляющих, %, для отливок					
	из углеродистой стали		из легированной стали		из серого чугуна	
	1	2	3	4	5	6
Песок: 1К1О102	100	80	70	80	-	-
1К1О101	-	-	30	20	-	-
2К1О202	-	-	-	-	70	70
2К1О201	-	-	-	-	30	30
Смола СФП-11Л	4	5	6	5,5	4,5	5
Карбонат кальция	-	20	-	-	-	-
Оксид марганца (IV)	-	-	-	0,75	-	-
Оксид железа (III)	0,75	-	1,5	-	-	0,75
Уротропия	-	-	-	-	0,6	-
Борная кислота	-	-	-	-	0,15	-
Фторборат аммония	-	-	-	-	0,15	-
Стеарат кальция	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

Для уменьшения прилипаемости, улучшения текучести и живучести смесей в них вводят стеа-

рат кальция или цинка в количестве 0,05-0,2%. Для увеличения теплопроводности и ускорения твердения смесей в них добавляют до 1,5% оксидов железа и до 0,1-0,2 кристаллического графита. Для уменьшения взаимодействия легированных сталей со смесью используют добавки оксидов марганца (до 0,75%).

Для приготовления смесей применяют песок и порошкообразную смолу или предварительно плакированный смолой песок. Плакированная смесь обеспечивает большую прочность, чем неплакированная. Прочность смеси после отверждения составляет не менее 2,5МПа на разрыв и не менее 4 МПа на изгиб. В первом случае для улучшения перемешивания песка со смолой сначала перемешивают песок, увлажненный керосином или машинным маслом, а затем вводят порошок смолы. При плакировании песка происходит обволакивание его зерен тонкой пленкой смолы. Различают холодный, теплый и горячий способы плакирования песка.

При холодном способе смолу предварительно растворяют в фурфуроле, спирте или ацетоне, а затем вводят в смеситель для перемешивания с песком. Возможно одновременное перемешивание песка, смолы и растворителя. Растворитель удаляется из смеси продувкой воздухом.

При теплом плакировании смесь продувают воздухом, нагретым до 100 0С. При горячем плакировании песок, нагретый до 150-200 0С, смешивают со смолой. При этом смола плавится и обволакивает зерна песка. Этот способ исключает применение растворителя. Для оболочек толщиной 10 мм отверждение ведут при 220-250 0С в течение 2-2,5 мин.

Сухие неплакированные смеси применяются при бункерном способе получения форм, когда смесь из бункера высыпается на подогретую модель. Плакированные смеси пригодны при пескоструйно-пескострельном способе изготовления форм и стержней, когда смесь вдвигается или выстреливается в полость оснастки.

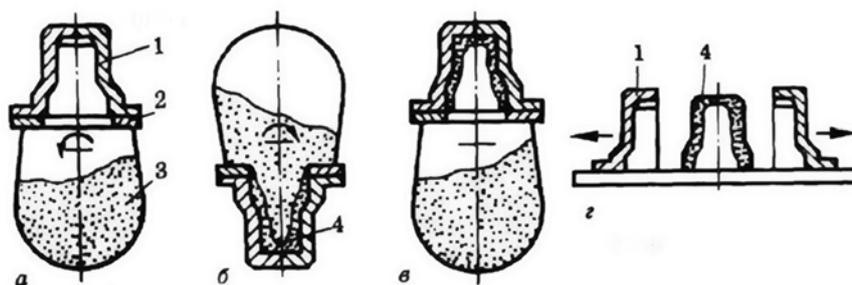


Рис. 10.3 Схема бункерного способа изготовления оболочкового стержня

При бункерном способе (рис.10.3,а) нагретый до температуры 220-250 0С стержневой ящик 1 устанавливают на теплоизоляционную прокладку 2, закрепленную на бункере 3 со смесью. При повороте бункера на 180 (рис.10.3,б) смесь поступает в полость ящика, где выдерживается до получения оболочки 4 заданной толщины (6-20 мм в зависимости от требуемой прочности). Затем бункер возвращается в исходное положение (рис.10.3,в), остатки смеси высыпаются в него из ящика, который после необходимой выдержки (3-5 мин) открывается и из него извлекается стержень 4 (рис.103,г).

Более рациональным и производительным является пескодувный метод изготовления оболочковых стержней.

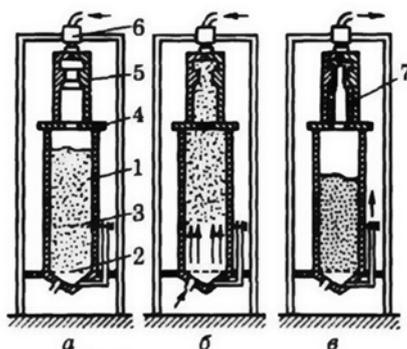


Рис 10.4 Схема пескодувного способа изготовления оболочкового стержня

Надув смеси в ящик осуществляется в основном снизу (рис.10.4,а), для чего к пескодувному резервуару 1, предварительно заполненному смесью 3, через водоохлаждаемую плиту 4 прижимают пневмоцилиндром 6 нагретый стержневой ящик 5 и под пористую перегородку резервуара 2 впускают сжатый воздух. Смесь под действием сжатого воздуха поднимается вверх и заполняет полость стержневого ящика (рис.10.4,б). После окончания процесса формирования оболочки 7 необходимой толщины подача сжатого воздуха в резервуар прекращается и избыток смеси попадает обратно в пескодувный резервуар (рис.10.4,в). После окончательного отверждения стержень извлекается из стержневого ящика.

Для изготовления оболочковых стержней круглого сечения наиболее эффективным является центробежный способ (рис.10.5).

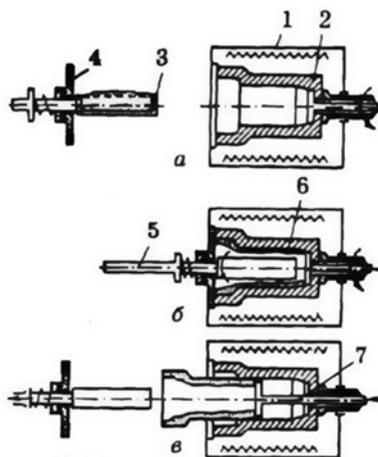


Рис. 10.5 Схема центробежного способа изготовления оболочкового стержня:

а- поджим ящика к бункеру; б- надув смеси в ящик; в- сбор избытка смеси

Процесс изготовления стержня начинают с загрузки дозы смеси специальным опрокидывающимся лотком 3 в ящик 2, находящийся в нагревательной печи 1 (рис.10.5,а). Для образования внешнего знака стержня на поворотной оси 5 лотка имеется подпружиненный диск 4, закрывающий знаковую часть стержневого ящика во время загрузки его смесью. После поворота лотка на

1800 смесь под действием центробежных сил вращающегося ящика равномерно распределяется и уплотняется по его внутренней поверхности, образуя оболочковый стержень 6 (рис.10.5,б). После этого лоток возвращается в свое исходное положение и после окончания процесса отверждения стержня и остановки вращающегося ящика стержень с помощью толкателя 7 извлекается из ящика (рис.10.5,в).

При массовом производстве цилиндрических оболочковых стержней используются многопозиционные центробежные машины, работающие в пульсирующем режиме – передвижка в одну позицию, остановка для производства очередной операции, снова передвижка и т.д.

Для предупреждения прилипания смеси к оснастке при любом способе изготовления стержней по нагреваемой оснастке ее поверхность покрывают разделительным покрытием (силиконовая жидкость, минеральные масла и др.), образующим поверхностную пленку, препятствующую формированию адгезионных связей между смесью и поверхностью оснастки.

Механизм отверждения стержней в нагреваемой оснастке основан на реакциях поликонденсации связующих материалов достаточно подробно изложен в гл.4,

10.4. Стержневые смеси, отверждаемые продувкой

Среди большого многообразия технология изготовления стержней в современных литейных цехах, особенно массового и крупносерийного производства, превалирующее место занимают так называемые «холодные» (Cold-box) технологии изготовления стержней, которые успешно вытесняют процессы, основанные на применении печной сушки и даже нагреваемой оснастки. Так, например, если в 1990 г. в ФРГ производилось около 30% стержней по Hot-Vox-процессу, 20% - по Croning-процессу, 30% - «холодным» процессам, то уже в 2000 г. эти цифры выглядели следующим образом: Hot-Vox-процесс - менее 15%, Croning-процесс – менее 10%, «холодные» процессы – более 70%. Подобная переориентация технологий связана, в первую очередь, с рядом неоспоримых преимуществ «холодных» процессов изготовления стержней по сравнению с «горячими»:

- возможность применения для изготовления стержней практически любой группы сложности;
- повышение точности стержней и отливок на 1-2 класса вследствие отсутствия термических напряжений, деформаций и коробления стержней при их извлечении из оснастки и хранении;
- облегчение условий труда в стержневых отделениях, улучшение экологической ситуации в литейных цехах и вокруг них;
- возможность использования неметаллических (полимерных, деревянных) материалов для изготовления оснастки;
- возможность полной автоматизации процесса изготовления стержней и простановки их в форму;
- уменьшение затрат в литейном производстве за счет снижения расхода энергоносителей, брака стержней, повышения производительности стержневых машин и др.

Из холодно-твердеющих смесей с газообразной продувкой наиболее эффективными являются следующие технологии изготовления стержней.

Cold-box-amin-процесс был разработан фирмой Ashland (США), поэтому его называют также

Ашланд-процесс [25]. Отличается он тем, что система связующих состоит из 3-х жидких компонентов: 1 – фенолоформальдегидная смола, 2 – полимерный изоцианат (от метилена до фенилизоцианата), 3 – катализатор амин. Смоляной компонент с целью снижения вязкости предварительно растворяется в летучих органических растворителях: бензоле, толуоле, циклогексаноле или фурфуроловом спирте 30-40%-ной концентрации.

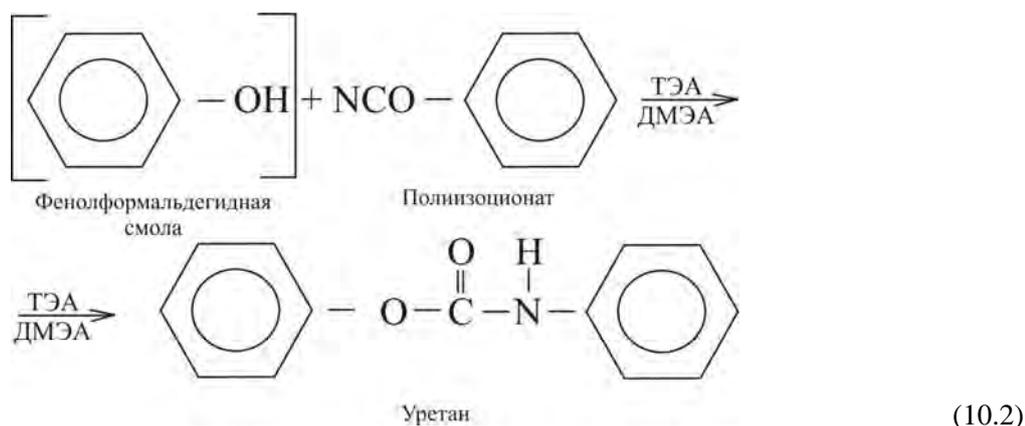
Компоненты 1 и 2 вводятся в смесь раздельно в соотношении 1:1 и тщательно перемешиваются в наполнителем, в качестве которого используется кварцевый песок. Влажность песка не должна превышать 0,1%. Общее содержание связующего 1,25-2,0%.

Следует иметь в виду, что при преобладании компонента 2 (полиизоцианата) в связующем повышается твердость и хрупкость отвержденной смеси, а при относительном недостатке его усиливаются пластические свойства смеси. Соотношение компонентов 1 и 2 в связующем оказывает влияние также и на свойства смесей при высоких температурах. Состав типовой смеси включает следующие компоненты (масс.%): кварцевый песок 1К1О1016, 020 – 98-99; фенолформальдегидная смола 0,5-1,0; полиизоцианат – 0,5-1,0. Физико-механические свойства смеси: живучесть – 3-4 ч; текучесть – не менее 75%; прочность на сжатие после приготовления 0,001-0,003 МПа; прочность на растяжение после продувки 2,5-3,0 МПа, газотворность – 10-12 см³/г.

Для облегчения выбиваемости стержней, например, из алюминиевого литья относительное содержание полиизоцианата в связующем может быть сокращено, тогда как для улучшения термостойкости смеси при заливке стали оно может быть повышено. Как видно, готовая смесь имеет высокую текучесть, низкую прочность на сжатие в исходном состоянии, что позволяет использовать при изготовлении стержней пескодувный или пескострельный способы уплотнения смеси.

После уплотнения смеси стержень продувается амино-воздушной смесью, в результате чего осуществляется протекание процесса ступенчатой полимеризации связующего материала с образованием твердого продукта – полиуретана, обеспечивающего высокие прочностные показатели стержня. Процесс продувки стержня осуществляется в два этапа: 2-10 с – газация и 10-20 с – продувка сжатым воздухом.

Сущность механизма отверждения заключается во взаимодействии гидроксильных групп синтетической смолы с изоцианатными группами полиизоцианата при продувании смеси в стержневом ящике газообразным катализатором, например, триэтиламино (ТЭА) (см. § 4.7) $(C_2H_5)_3N$ – легкоиспаряющаяся жидкостью со щелочными свойствами – с образованием твердой и уретановой смолы, связывающей зерна стержневой смеси.



Отличительной особенностью изоцианата – эфира или соли карбаминовой кислоты, является высокая химическая активность, позволяющая реагировать с любыми веществами, содержащими активные атомы свободного водорода, к которым относятся и фенолформальдегидные смолы.

Реакция уретанообразования катализируется третичными аминами. В отличие от первичных и вторичных аминов, вступающих в реакцию, третичные амины не содержат свободных атомов водорода и являются катализаторами, в качестве которых как уже отмечалось в § 4.7, могут служить два типа третичных аминов: ТЭА (триэтиламин) и ДМЭА (диметилэтиламин). Это легкоиспаряющиеся токсичные жидкости, которые перед продувкой стержней переводят в газообразное состояние. При этом ТЭА более пригоден для массового производства. ДМЭА более реактивен, но выделяет больше вредных газов, имеет более высокое давление испарения и дороже. Расход ТЭА составляет 1 см³ на 1 кг смеси.

Продувка заполненных ящиков газовой смесью осуществляется через плиту с вдувными отверстиями, которая закреплена между головкой устройства, создающего избыточное давление, и ладом стержневого ящика.

Существуют различные способы продувки стержней амином:

1. Амин вводится дозами в струю сжатого воздуха с последующей подачей в стержневой ящик. Количество амина в воздухе – от 4,5 до 35%. После использования этой смеси катализатор извлекается из воздуха, который после очистки поступает в помещение.

2. Струя воздуха продувается через емкость с амином. Для стабилизации количества амина в устройство ставится нагреватель для поддержания стабильной температуры амина около 250С.

3. Применяются баллоны, в которых под высоким давлением находится смесь жидкого амина с жидким СО₂. Смесь жидкостей газифицируется, проходя через испарительное устройство. Эффективность продувки может быть повышена, если газ – носитель (воздух или СО₂) нагревать. Для удаления излишков амина стержни в ящике продуваются воздухом, который отводится в скруббер и выпускается в атмосферу после обезвреживающей очистки.

Скорость холодного отверждения существенно возрастает, если амин для продувки смеси подается в виде пара, распределенного в среде газового носителя (СО₂, азот, воздух), а не в виде аэрозоля (туман). Преимущества от подачи амина в газообразном состоянии заключаются в следующем: гидравлическое сопротивление, оказываемое смесью при продувке газом, меньше, чем

при продувке аэрозодем, скорость реакции на поверхности раздела газ – жидкость выше, чем на поверхности раздела жидкость – жидкость. Аэрозоль в массе стержня имеет тенденцию конденсироваться в более крупные капли, последние же (особенно в случае избытка амина) являются растворителем для полиуретана, т.е. могут разупрочнять отдельные зоны стержня.

Как и при использовании феноло-формальдегидных смол в других процессах возможно появление в отливках просечек. Для борьбы с этим браком в смесь вводится до 2% окиси железа. При этом прочность стержней не снижается. С этой же целью возможно снижение давления воздуха при вдуве смеси, а также уменьшение количества связующих в смеси, но в этом случае прочность стержня падает. В результате деструкции смоляных связующих при заливке металлом выделяется блестящий углерод, улучшающий качество поверхности чугунных отливок, но излишнее количество его приводит к образованию поверхностного дефекта – складчатости. Вероятность появления складчатости повышается при низкой температуре и низкой скорости заливки и турбулентности движения металла. Меры борьбы – повышение температуры и скорости заливки; введение в смесь, наряду с окисью железа, сульфата аммония, а также подсушка стержней при температуре 150 0С. Имеет место также появление ситовидной пористости, но причиной ее в этом случае является не азот, а водород, выделяющийся из растворителей. Добавка 2,0-2,5% окиси железа достаточна для ликвидации этого вида брака.

Учитывая то, что система связующих материалов в совокупности с катализатором при продувке и отверждении стержня является экологически опасным объектом Cold-box–амин-процесс в обязательном порядке требует использования как индивидуальных средств защиты, так и эффективной вентиляции на всех позициях, включая заливку. Газы, содержащие амины, перед выпуском в атмосферу должны в обязательном порядке быть очищены. Для этого используется несколько способов очистки: 1) сбор газов и их дожигание; 2) отходящие газы поступают в скруббер, наполненный материалом с большой удельной поверхностью, на который разбрызгивается серная или фосфорная кислота, нейтрализующие амин; 3) скруббер заполняется перфорированными пластинами, на которые также подается нейтрализующая жидкость. Обе системы требуют второй секции для отделения влаги от воздуха перед выпуском его в атмосферу; 4) собранный остающийся газообразный амин пропускается с большой скоростью через ванну 7%-ным раствором фосфорной кислоты; 5) воздух, содержащий амин, продувается через слой гранулированной ионообменной смолы, извлекающей амин. Недостатком ионообменной очистки является необходимость частой промывки смолы в растворе серной кислоты.

Разновидностью Cold-box–амин-процесса является разработанный в середине 80-х годов XX века Cold-box–plus-процесс, основным отличием которого является: нагрев оснастки до температуры 70-80 0С. За счет этого достигается снижение расхода третичного амина примерно на 20%, увеличение скорости отверждения более чем в 2 раза, снижение расхода связующего на 20% и улучшение экологической обстановки на рабочем месте.

Основными преимуществами Cold-box–амин-процесса являются:

- равномерное объемное отверждение стержня в течение нескольких секунд или продувки;

- высокая прочность, обеспечивающая возможность изготовления стержней самой сложной конфигурации;
- минимальный суммарный расход связующего;
- высокая производительность стержневых автоматов, обеспечивающая их использование в массовом производстве отливок;
- высокое качество отливок;
- легкая выбиваемость и регенерируемость.

Недостатки процесса:

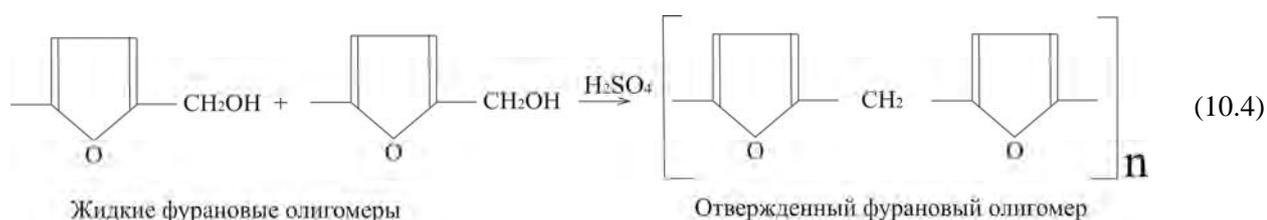
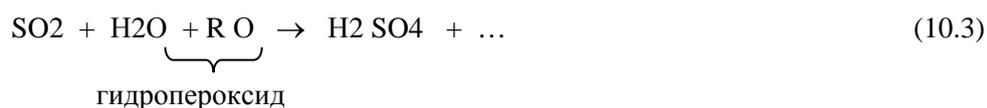
- высокая стоимость материалов и оборудования;
- жесткие требования к качеству песка;
- токсичность и взрывоопасность катализатора.

SO₂-процесс в зависимости от вида связующего материала подразделяется на две технологии: 1) фуран - SO₂ и 2) энокси - SO₂. Общим для обеих технологий является использование в качестве отвердителя связующей системы газообразного SO₂. В состав смеси для фуран- SO₂-процесса входят следующие компоненты (масс.%): обогащенный кварцевый песок – 96,7-98,1; фурановая смола – 1,4-2,2; органический пероксид (табл.4.23) – 0,5-1,1. В качестве отвердителя вяжущей системы используется газообразный SO₂ (чистый или в смеси с воздухом).

Основные технологические параметры смеси: живучесть – 24 ч; σразр, МПа, после продувки – 1,5-1,8.

В качестве связующих могут быть использованы такие фурановые смолы, как КФ-65С и ФФ-65С, модифицированные силонами. При приготовлении смеси кварцевый песок вначале перемешивают со смолой, после чего в смеситель вводится органический пероксид (например, пероксид этилметилкетона – ЭМК, табл.4.23). Приготовленная смесь уплотняется в стержневом ящике пескодувным или пескодувным способом и продувается газовойдушной смесью, содержащей 25-40% SO₂, которая после продувки направляется в нейтрализатор, аналогично Cold-box-амин-процессу, в котором SO₂ нейтрализуется щелочью с образованием водорастворимых солей – сульфата и бисульфата натрия, которые после разбавления водой можно сливать в канализацию.

Механизм отверждения стержня связан с протеканием 2-х стадийной реакции, на первый из которых образуется кислота (10.3) (H₂SO₄), являющаяся катализатором отверждения фуранового связующего материала (10.4)



Наиболее эффективно продувку необходимо осуществлять под давлением 4·10⁵ Па, что обеспечивает проникновение газовой смеси во все элементы стержня. За операцией продувки обязательно должна следовать операция очистки путем пропускания через стержень осушенного холодного или горячего воздуха и нейтрализации отработанного сернистого ангидрида SO₂.

Основные достоинства процесса: хорошие технологические свойства смеси и высокая механическая прочность стержня. Недостатки процесса: сильное налипание связующего на оснастку, а также токсичность и химическая агрессивность SO₂.

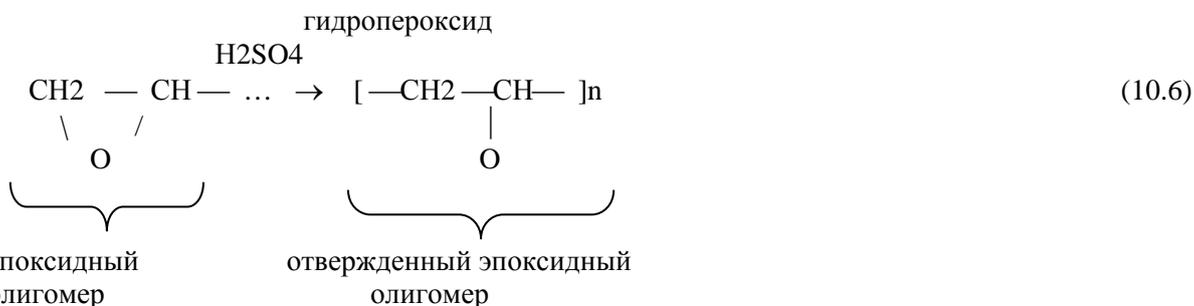
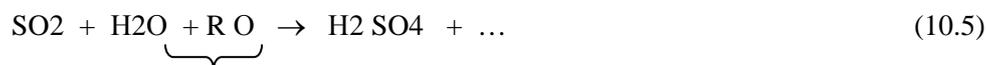
В середине 80-х годов в ФРГ была разработана усовершенствованная технология SO₂-процесса изготовления стержней, так называемый Эпокси-SO₂-процесс, в составе стержневой смеси которого в качестве связующего используются на фурановые (как в фуран- SO₂ -процессе), а специальные модифицированные эпоксидные смолы. При этом смесь содержат следующие компоненты (масс.%): обогащенный кварцевый песок – 98,4-98,8; модифицированная эпоксидная смола, смешанная с органическим пероксидом, - 0,6-0,8; эпоксидная смола, смешанная с акрилатом, - 0,6-0,8; газообразный катализатор SO₂, смешанный с воздухом или азотом.

Основные технологические параметры: живучесть – 24 ч, прочность на растяжение после продувки 2,5-3,0 МПа, текучесть – не менее 85%, газообразная способность – 8-10 см³/г.

Уплотнение смеси, продолжительность продувки газом аналогичны Cold-box-амин-процессу. Газовоздушная смесь – смешанный с сжатым воздухом SO₂ готовится в специальном газогенераторе.

Отличительной особенностью эпоксидных связующих, наряду с их высокой удельной прочностью, является практически полное отсутствие в их составе азота, в связи с чем использование стержней эпокси- SO₂-процесса практически исключает возможность образования ситовидной пористости в отливках.

Так же, как в фуран- SO₂ , в эпокси-SO₂-процессе отверждение стержня осуществляется по 2-х стадийной реакции (10.5, 10.6):



По реакции (10.5) в процессе продувки стержня SO₂ гидропероксид распадается с образованием свободных радикалов, являющихся инициаторами отверждения связующего, который в результате последовательного присоединения олигомеров образует пространственную полимерную систему (10.6) в виде отвержденного эпоксидного олигомера, связывающего зерна наполнителя и

придающего стержням высокую сухую прочность. Основные достоинства процесса: отсутствие литейных дефектов: ситовидной пористости и газовых раковин; низкая газотворность, высокая живучесть и выбиваемость.

Недостатки процесса, связанные с применением SO₂: токсичность, химическая агрессивность, что требует строгого соблюдения правил техники безопасности.

Betaset-процесс основан на применении в качестве связующего материала фенолформальдегидной резольной смолы, содержащей в своем составе большое количество щелочи (едкого калия и едкого натра). При этом содержание свободного фенола в смоле не превышает 1%, а свободного формальдегида – менее 0,1%. Отвердителем такого связующего служат сложный муравьиновой кислоты – металформиат (см. § 4.7). Благодаря низкой температуре кипения (32 0С) метилформиат легко переводится из жидкого в парообразное состояние. Следует отметить, что этот материал является экологически чистым, что позволяет использовать этот процесс без нейтрализации продувочного реагента. Принципиальными отличиями газогенераторов для Betaset-процесса являются: необходимость подачи за короткое время большого количества парообразного метилформиата (обычно 20-50% по сравнению с 2-5% амина для Cold-box–амин-процесса).

Существует три основных принципиальных схемы конструкции газогенераторов для Betaset-процесса:

1. «Расходные» генераторы преобразуют определенную порцию жидкого метилформиата в пар посредством сочетания нагрева и разбавления воздухом. После этого газовоздушную смесь (ГВС) немедленно подают в стержневой ящик. Для дозирования жидкого метилформиата могут применяться нагнетательный либо поршневой насос. Генераторы такого типа используются также для Cold-box–амин-процесса.
2. «Аккумулирующие» генераторы. В газогенераторах этого типа относительно большое количество метилформиата преобразуется в пар посредством нагрева. Пар содержится в равновесии с жидкостью в специальной камере (аккумуляторе) под давлением и при температуре выше температуры кипения до тех пор, пока не понадобится для продувки. Пар, расходуемый на продувку, возмещается путем интенсивного испарения в аккумуляторе. Определенное количество жидкого эфира поступает из расходного резервуара, и равновесие в системе восстанавливается очень быстро.
3. «Барботирующие» газогенераторы. Принцип действия основан на интенсификации испарения метилформиата пропусканием через его массу потока воздуха или азота. Расход барботируемого газа по возможности изменяется.

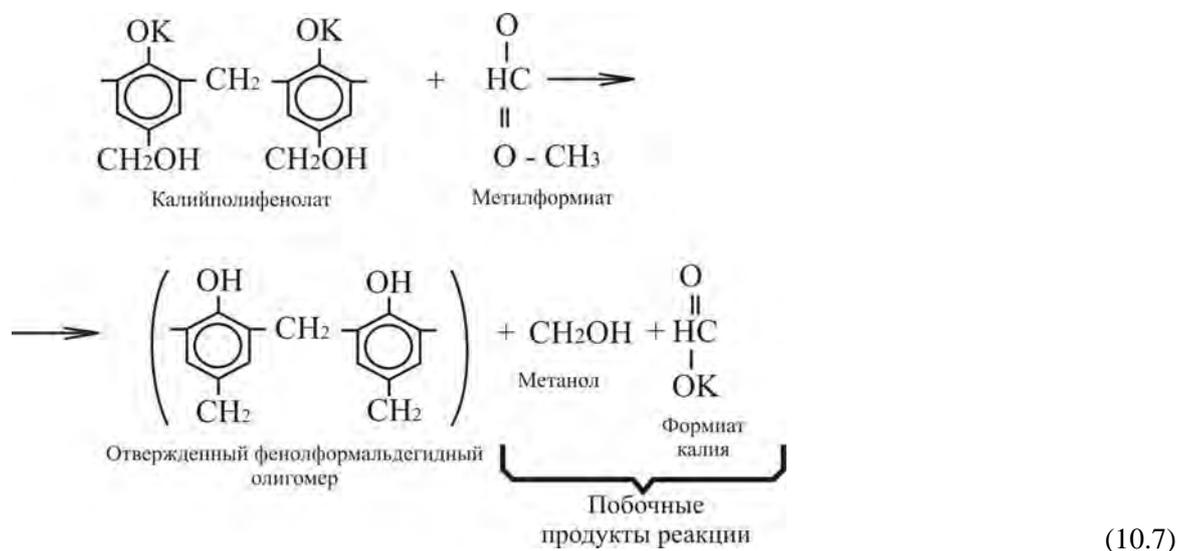
Расходные генераторы при условии грамотной эксплуатации обеспечивают отверждение смеси при приемлемом уровне расхода метилформиата, однако они могут обслуживать только одну машину. Для обслуживания нескольких машин требуется применение других типов газогенераторов, позволяющих получать большие объемы газовоздушной смеси.

Из-за плохой растворимости метилформиата в смоле, содержащей большое количество воды, отверждение пленки связующего на поверхности песка происходит мгновенно, а через некоторый

промежуток времени (около 0,5 с). Поэтому независимо от генератора устройства для продувки газовой смеси должны быть похожи. В соответствии со скоростью реакции между смолой и эфиром, а также в связи с высоким требуемым уровнем расхода метилформиата для полного отверждения стержневой смеси, газовоздушная смесь должна медленно проходить через отверждаемую смесь. Обычно продувка управляется системой контроля давления газа-носителя. В ходе продувки давление должно поддерживаться на минимально возможном уровне, при этом не должно допускаться конденсации метилформиата. Обычно давление составляет менее 0,05 МПа. При применении низкого давления повышаются требования к устройству вентиляции оснастки для сокращения утечки паров из системы с целью более полного их использования.

В состав смеси для Betaset-процесса входят следующие компоненты (масс. %): обогащенный кварцевый песок – 97,5-98,5; водорастворимая щелочная фенолформальдегидная смола – 1,5-2,5. Смесь готовят в смесителях непрерывного или периодического действия, после чего с помощью пескодувного или пескоструйного процессов осуществляют заполнение стержневого ящика, в котором стержень продувают в течение 20-30 с газообразным отвердителем, содержание которого находится в пределах 30% от массы связующего. Основные технологические свойства смеси следующие: живучесть – 3-4 ч, текучесть – более 80%, прочность на растяжение после продувки – 1,2-1,5 МПа.

Отверждение стержня происходит не катодическим путем, а в результате химического взаимодействия отвердителя – метилформиата со смоляным связующим материалом. Схему реакции взаимодействия этих компонентов можно представить следующим образом (10.7):



Учитывая то, что эта технология не позволяет получать высокопрочные стержни, ее используют только для изготовления стержней III–IV классов сложности при получении отливок, как из цветных, так и черных сплавов.

Кроме вышеуказанных смесей с газообразной продувкой существует еще ряд технологий (Redset-процесс, Rep-set-процесс и др.), которые пока не нашли широкого применения в литейных цехах по ряду причин, основные из которых – недостаточная прочность после отверждения, высо-

кая газотворность, большая токсичность газообразных катализаторов и др.

Если говорить о снижении токсичности катализатора, то практически полностью лишен этого недостатка Carbophen (Resol-CO₂)– процесс, в котором катализатором отверждения щелочной фенолформальдегидной смолы является углекислый газ – CO₂. Смесь содержит следующие компоненты (масс. %): обогащенный кварцевый песок – 97,0-98,0; модифицированная гидроокисью калия фенолформальдегидная смола – 2,0-3,0; катализатор отверждения – CO₂, расход которого 40-60% от массы связующего. Свойства такой смеси: живучесть – 4-6 ч, текучесть – более 75%, прочность на растяжение после отверждения – 0,9-1,2 МПа, газотворная способность – 10-14 см³/г. Процесс отличается простотой и не требует использования специального продувочного устройства газогенератора и нейтрализатора. Рекомендуется для серийного и единичного производства как альтернатива жидкостекольному CO₂-процессу. После извлечения стержня из ящика происходит его упрочнение за счет остаточного CO₂, при этом процесс можно ускорить подсушкой.

Основные достоинства процесса: связующее не содержит азота, серы и фосфора, содержание свободного фенола и формальдегида – менее 0,1-0,2%, что позволяет получать отливки без дефектов; не используются взрывоопасные, легковоспламеняющиеся и токсичные материалы.

Основной недостаток процесса: низкая прочность стержня, что позволяет использовать этот процесс для изготовления стержней только III–У групп сложности.

Механизм отверждения смесей Carbophen-процесса заключается в том, что при продувке их CO₂ происходит переход рН смеси из щелочной в кислую область, что интенсифицирует поликонденсацию фенолформальдегидного связующего материала по реакции (4.35).

Некоторые стержневые смеси на основе синтетических смол, как это следует из классификации (табл.10.1), способны отверждаться в результате продувки холодным и нагретым воздухом. Из этого типа смесей наиболее известными являются следующие.

Способ продувки уплотненных стержней воздухом имеет разновидности: продувка холодным и нагретым воздухом.

Syncore-процесс основан на отверждении смеси в результате испарения растворителя из смеси, содержащей связующее в летучем растворителе. Отверждение осуществляется при продувке стержня холодным сжатым воздухом или азотом при давлении 3-6 атм. в течение примерно 15 с (в зависимости от размера стержня). В качестве связующего используется полистирол, растворитель – смесь хлорированных углеводородов и керосинового дистиллята. Отношение смола: растворитель – 50:50. Общее количество связующего 3-5%. При 4% связующего смесь обеспечивает прочность на изгиб 0,20-0,25 МПа, на растяжение – 0,10-0,20 МПа. Процесс рекомендуется для изготовления стержней и форм массой 1-80 кг отливок из черных и цветных металлов. Смесь не содержит химического катализатора, можно приготавливать в любых смесителях периодического или непрерывного действия.

Живучесть смеси в закрытой емкости - до 10 часов. Свойства связующего Syncore: вязкость 500-1000 СП, плотность 1340-1370 кг/м³. Стержни изготавливают на пескодувных машинах. Каждой

из машин приданы 2 позиции отверждения стержней продувкой воздухом.

Преимущества процесса: использование холодного воздуха для продувки и высокая размерная точность стержней и форм. Недостатки процесса: применение указанных растворителей требует усиленной вентиляции, дорогой оснастки (как и для всех процессов с продувкой), низкая живучесть смеси.

W-Z-процесс заключается в отверждении стержней в оснастке продувкой нагретым воздухом.

Использование тепла для отверждения связующих в оснастке имеет явные преимущества, связанные с возможностью использовать широкую гамму связующих материалов, которые обеспечивают длительную живучесть смеси при обычной температуре и быстрое отверждение при нагреве. Большой выбор материалов позволяет отбирать связующие исходя из максимальной пригодности для литейного производства: малое содержание или полное отсутствие азота, хорошая выбиваемость, хорошая текучесть при уплотнении, малая стоимость.

W-Z-процесс позволяет получать стержни в стержневых ящиках, изготовленных из древесины, пластмасс и металлических материалов. При этом стержневые ящики снабжаются вентилями для прохода горячего воздуха к каждой части отверждаемого стержня. Масса стержней, получаемых этим методом, 1-70 кг.

Время отверждения в зависимости от величины и сложности стержней из смесей на фурановой смоле составляет 20-180 с. Живучесть стержневых смесей зависит от условий уплотнения и отверждения стержней: для данного способа она колеблется от 10 мин до 5 ч. Добавки вводятся в смесь в виде водных растворов. Наполнение и уплотнение стержневой смеси производится пескоструйным способом при помощи вибрации или трамбовкой вручную.

В зависимости от типа материала (чугун, сталь или цветные сплавы) подбирают такие связующие, которые позволяют получать отливки без ситовидной пористости. Время продувки стержней устанавливается в зависимости от формы и размеров стержней. Ускоренное отверждение стержней горячим воздухом обеспечивает получение более высоких прочностных свойств по сравнению со стержнями, изготовленными из ХТС при одинаковом количестве связующих. Благодаря этому в ряде случаев расход связующих может быть сокращен.

Преимущества способа W-Z: нетоксичность применяемых материалов, возможность использования для изготовления стержней обычной оснастки, исключение использования растворителей типа ацетон и т.д. В зависимости от типа связующих воздух нагревается в электроподогревателях до температуры 160-315 0С.

При использовании фенольных смол температура воздуха 232 0С, время продувки 10 с, а при использовании фурановых смол – 149 0С и 20 с.

В состав смеси для W-Z-процесса, как правило, входят следующие компоненты (масс. %): обогащенный песок – 100; карбамидно-фурановый связующий материал – 2,2-2,8; хромотрон (специальная добавка) – 0,1-0,4. Хромотроны представляют собой отработанные травильные растворы – многотоннажные отходы радиотехнической промышленности, содержащие ряд солей, ка-

тализаторов твердения – хлорное и хлористое железо, а также соляную кислоту.

Прочность при сжатии после продувки – 0,13-0,18 МПа, влажность – 0,3-0,4%. Продувка стержней производится через знаки с применением продувочной плиты в течение 1,5-4,5 мин воздухом при давлении 0,18-0,23 МПа, имеющим температуру 50-60 °С. При этом расход теплого воздуха составляет 0,3-0,8 м³ на 1 кг смеси. Процесс обладает следующими преимуществами – снижает расход связующего материала на 30-40%, увеличивается в 2-3 раза скорость отверждения, что позволяет использовать этот процесс в массовом и крупносерийном производстве отливок.

Из смеси на основе неорганических связующих, отверждаемых с помощью газообразных реагентов, наиболее известны жидкостекольные смеси для СО₂-процесса.

Эти смеси, примеры составов и свойств которых представлены в табл.10.6, используются как для изготовления форм, так и стержней.

Типовые составы жидкостекольных смесей для CO₂-процесса

Наименование смеси	Содержание компонентов, % по массе							Свойства смеси			
	кварцевый песок	формовочная глина	уголь молотый	добавка для улучшения подагливости	жидкое стекло ($m=2,3-2,5, \gamma = 1420$ кг/м ³)	раствор NaOH	добавка для улучшения выбиваемости	газопроницаемость, ед.	влажность	прочность, МПа	
										до продувки CO ₂ на сжатие	после продувки CO ₂ на разрыв
Для форм	93-95	4,0-5,0	2,0-3,0	-	5,5-6,0	0,4-0,8	-	100	3,5-4,5	0,025-0,04	0,12-0,15
Для стержней	96-97	-	-	3,0-4,0	4,5-5,0	0,4-0,8	0,5-2,0	150	3,2-3,8	0,01-0,02	0,20-0,25
Связующий материал, едкий натрий и добавки вводят в состав смеси сверх 100 %.											

В состав смеси для изготовления форм допускается вводить вместо песка до 30% оборотной жидкостекольной смеси или 40-60% регенерата. Качественным регенератом в таком же количестве можно заменять песок и в составе стержневой смеси. Молотый уголь вводится в состав формовочной смеси в качестве противопригарной добавки, что позволяет в ряде случаев при получении немассивных отливок не окрашивать поверхность формы. Стержни же должны практически всегда подвергаться покраске, в связи с чем, необходимость введения в состав стержневой смеси противопригарных добавок отпадает. Но так как стержни со всех сторон окружены металлом, необходимо, чтобы они обладали хорошей податливостью. С этой целью в состав стержневой смеси вводят асбестовую крошку, древесную муку и другие аналогичные материалы. С целью улучшения выбиваемости в стержневую смесь можно вводить разнообразные добавки, выбор которых зависит от преобладающей температуры прогрева стержня.

Как показала практика, наиболее эффективно работающей в широком интервале температур прогрева стержня является добавка сланцевого материала, представляющего собой природный порошкообразный минерал, включающий 30-35% органического вещества и 65-70% минерального, представленного, в основном, карбонатом кальция. При прогреве стержня до 500-6000 С происходит деструкция органического вещества сланца и разрыхление отвержденной пленки жидкого стекла (это улучшает выбиваемость стержней, прогретых в интервале температур 280-600 0С). Дальнейшее повышение температуры прокалики до 800-9000 С приводит к разложению карбонатов кальция с выделением газовой фазы и оксида кальция, что также способствует ослаблению прочности пленки связующего материала и, как следствие этого, улучшению выбиваемости. Для этой же цели в Белорусском национальном техническом университете предложено использовать модифицированное различными материалами жидкое стекло. Лучшие результаты получены при использовании комплексных модификаторов, включающих органическую и неорганическую составляющие, например, полиакриламид и полифосфат натрия. Кроме того, использование модифицированного жидкого стекла позволяет сократить количество связующего в смеси до 3,0-3,5%.

Живучесть смеси для CO₂-процесса обычно 3-4 часа, но лучшие результаты достигаются при использовании смеси сразу же после ее приготовления, которое можно осуществлять практически в любых смесителях непрерывного или периодического действия. Теоретическое количество CO₂ для продувки составляет 0,2% на 1% связующего. На практике же это соотношение примерно составляет 1:1. Количество потребного для отверждения стержня углекислого газа зависит от количества и расположения вент в стержневом ящике, давления газа, метода продувки. Углекислота поставляется в виде сухого льда, в баллонах и в жидком виде. Время продувки зависит от размеров стержня, температуры смеси и CO₂, количества и типа жидкого стекла; обычно оно менее 20 с. Стержни гигроскопичны и время их хранения сокращается при повышенной влажности воздуха цеха. Механизм отверждения этих смесей основан на протекании реакции взаимодействия (4.26) между жидким стеклом и углекислым газом, в результате чего образуется твердый силикагель, $2\text{Si}(\text{OH})_4\text{aq}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (см. реакцию 4.26), связывающий зерна наполнителя и придающий стержням и формам сухую прочность.

Операции изготовления форм из жидкостекольных смесей по CO₂-процессу аналогичны традиционным методам формовки, т.е. сам процесс уплотнения смеси может осуществляться либо вручную, либо любым из известных машинных способов. Особенности CO₂-процесса заключаются лишь в подготовке модельной оснастки и продувке смеси углекислым газом.

В связи с тем, что жидкостекольные смеси (особенно для CO₂-процесса) обладают повышенной прилипаемостью к модельной оснастке и поверхности стержневых ящиков, их, как правило, окрашивают нитроэмалью, а непосредственно перед началом формовки наносят защитный слой серебристого графита, смоченного в керосине или растворе жирового гудрона в керосине. Кроме того, у моделей и стержневых ящиков, применяемых для изготовления жидкостекольных форм и стержней, следует предусматривать несколько больше, чем обычно, формовочные уклоны.

Обычно при использовании жидкостекольных смесей для изготовления форм с целью экономии формовочных песков применяют комбинированные формы, состоящие из облицовочной жидкостекольной и наполнительной песчано-глинистой смесей. Облицовочная смесь, как обычно, наносится слоем толщиной 50-60 мм на модель, а остальной объем опоки заполняется наполнительной смесью. После уплотнения смеси в опоке осуществляется продувка углекислым газом одним из двух способов: после извлечения из формы модели (рис.10.6, а, б) или до извлечения модели (рис.10.6, в)

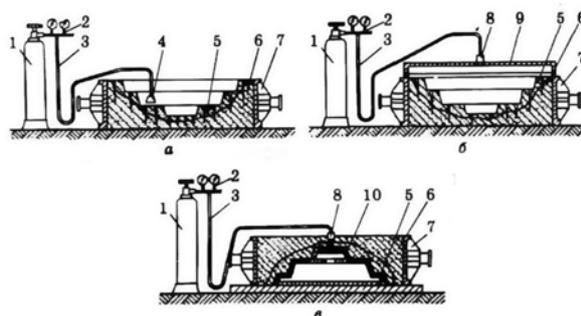


Рис. 10.6 Способы продувки формы углекислым газом: 1 — балло с углекислым газом; 2 — редуктор; 3 — шланг; 4 — сопло; 5 — облицовочная жидкостекольная смесь; 6 — наполнительная смесь; 7 — опока; 8 — ниппель; 9 — зонт; 10 — модель.

При первом способе форму продувают из специальных сопел через наколы в облицовочном слое или, перекрыв форму зонтом, заполняют всю полость формы газом. В этом случае облицовочные смеси должны иметь высокую прочность для обеспечения качественного извлечения модели.

При втором способе (рис.10.6, в) продувку выполняют через полость модели и отверстия в ее стенках. При этом применяют смеси с низкой сырой прочностью. Чтобы облегчить извлечение модели из формы после продувки, модель выполняют с отъемными стенками. Применение отъемных стенок модели позволяет отказаться от литейных уклонов в крупных отливках и уменьшить припуски на механическую обработку. Длительность продувки зависит от размеров формы, принятого способа подачи газа и состава смеси и составляет 1-10 мин. Увеличение длительности продувки приводит к снижению прочности смеси, при этом на поверхности смеси возникает белый

налет, смесь начинает осыпаться. Это объясняется излишним обезвоживанием и растрескиванием пленок кремнегеля.

Продувку форм углекислым газом производят под давлением 0,5-0,6 МПа, а расход его составляет 10-12 кг на 1 т отливок.

Принудительную фильтрацию CO₂ через форму можно осуществлять под действием разрежения. Для этого форму помещают в герметичную камеру, из которой откачивают воздух до разрежения не более 50 мм рт. ст. Затем в камеру подают углекислый газ, который под действием вакуума хорошо фильтруется по порам уплотненной формовочной смеси, способствуя тем самым равномерному упрочнению формы.

Изготовление стержней из жидкостекольных смесей с последующей продувкой углекислым газом начинают с очистки и смазки стенок стержневого ящика. При этом в зависимости от габаритных размеров стержни изготавливают либо объемными, либо пустотелыми. Уплотнение смеси в ящиках осуществляют вручную, на встряхивающих или пескодувных машинах. Специфической операцией так же, как и при изготовлении форм, является продувка стержня углекислым газом. Эту операцию выполняют различными способами: вручную или на специальных продувочных установках (рис.10.7).

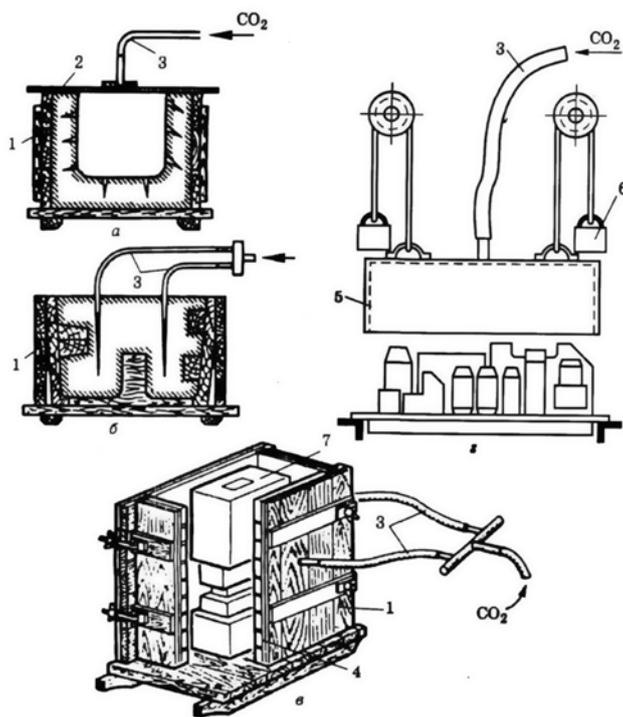


Рис.10.7 Способы продувки стержней углекислым газом.

К наиболее распространенному способу относится продувка стержня углекислым газом через наконечник и наколы (рис.10.7,б). После уплотнения стержневой смеси в ящике вентиляционной иглой диаметром 6-15 мм накалывают отверстия с шагом 80-120 мм на всю глубину, немного не доводя их до нижней стороны ящика. В эти наколы вставляют соответствующего диаметра наконечники, изготовленные из металлических трубок, нижние концы которых защищают, а по бокам просверливают отверстия диаметром 1,0-1,5 мм. Углекислый газ под давлением 0,3-0,6 МПа

подают из баллона по шлангу в наконечники. По мере затвердевания стержня наконечники шлангов переставляют в очередные наколы до полного упрочнения всего стержня.

Продолжительность продувки стержней в каждом отдельном случае устанавливают опытным путем в зависимости от габаритных размеров и конфигурации стержня. Продолжительность продувки должна быть такой, чтобы стержень несколько недотвердел, так как переотверждение приводит к уменьшению прочности и появлению осыпаемости стержня.

При изготовлении пустотелых стержней продувку их углекислым газом осуществляют (после удаления из стержня вкладыша для образования пустот) с помощью шланга 3 (рис.10.7, а) и плиты 2, предотвращающей выход газа из полости стержня. Пустотелые стержни можно также отверждать через боковые стенки 4 ящика 1, не извлекая вкладыш 7 (рис.10.7, в).

Стержни небольших размеров, как правило, до отверждения извлекают из ящиков и устанавливают на сушильную плиту (рис.10.7, г), после чего с помощью груза-противовеса 6 на плиту опускается герметичный колпак 5, в пространство которого подается углекислый газ, отверждающий стержни.

Стержни, изготовленные из смесей с уменьшенным содержанием жидкого стекла и предназначенные для стальных отливок, поступают на сборку неокрашенные через час после упрочнения их продувкой углекислым газом. Чтобы повысить поверхностную прочность, увеличить сохраняемость и противопопригарность, отвердевшие стержни опрыскивают концентрированным водным раствором поваренной соли с плотностью 1200 кг/м³ или водным раствором жидкого стекла плотностью 1300 кг/м³. Опрыскивание производят пульверизатором равномерным слоем до пропитки стержня на глубину примерно 2 мм.

После опрыскивания стержни выдерживают не менее 12 ч до полного высыхания пропитанной поверхности. Обработанная таким способом поверхность стержней становится прочной, имеет низкую осыпаемость и обеспечивает более низкую шероховатость поверхностей стальных отливок из мало- и среднеуглеродистых сталей. Такие стержни пригодны к употреблению в течение месяца. Неупрочненные же таким образом стержни должны быть использованы в течение суток.

Стержни, изготовленные из смесей с уменьшенным содержанием жидкого стекла и предназначенные для отливок из чугуна, поступают на сборку после продувки их углекислым газом в окрашенном виде, чтобы предупредить образование пригара на отливках. Краску наносят кистью или пульверизатором, используют, как водные, так и самовысыхающие краски.

Места, где стержень недостаточно противостоит пригару, повторно окрашивают той же краской. Каждый слой водной краски высушивают пламенной ручной горелкой или в специальных сушилах.

В массовом производстве стержни по СО₂-процессу изготавливают на встряхивающих или пескодувных машинах, которые, как правило, встраивают в состав механизированных или автоматизированных линий.

Основными преимуществами СО₂-процесса являются экологическая безопасность, воз-

возможность изготовления, как форм, так и стержней для отливок из любых сплавов, а также относительная дешевизна. Недостатки, присущие этому процессу, связаны, в первую очередь, с невозможностью изготовления сложных ажурных стержней из-за более низкой, чем в Cold-box или Hot-box -процессах.

10.5. Стержневые самотвердеющие смеси

В соответствии с классификацией (табл.10.1) этот класс химически твердеющих смесей можно разделить на следующие группы:

- маложивучие холоднотвердеющие смеси (ХТС) на основе органических связующих материалов;
- жидкие самотвердеющие смеси (ЖСС) на основе органических связующих материалов;
- пластичные самотвердеющие смеси (ПСС) на основе жидкого стекла и фосфатных связок;
- ЖСС на основе жидкого стекла.

10.5.1. Маложивучие ХТС

Эти смеси применяются для изготовления стержней при получении отливок массой от 0,5 кг до 50 т в индивидуальном и мелкосерийном производстве отливок из черных и цветных сплавов. При этом используются смоляные связующие, описанные в параграфе 4.5. Типовые составы и свойства ХТС приведены в табл. 10.7.

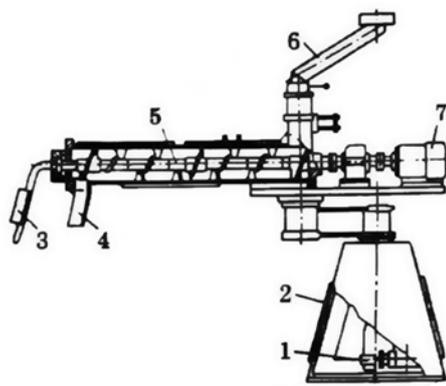


Рис. 10.8 Смеситель непрерывного действия

Для приготовления ХТС с органическими связующими материалами, наилучшим агрегатом является смеситель непрерывного действия, например, (рис.10.8), который, как правило, работает совместно с устройствами для уплотнения, кантовки и протяжки моделей или стержней, транспортирования оснастки и т.д. При использовании такого смесителя песок поступает по закрытому лотку 6 в приемную часть лопастного вала 5, вращающегося от электродвигателя 7. Насосами-дозаторами 1, расположенными внутри основания 2, в приемную часть смесителя подается связующий материал и катализатор отверждения ХТС. При вращении вала 5 происходит интенсивное перемешивание компонентов и перемещение смеси к лотку выдачи 4. Пульт управления 3 смесителя расположен на рукоятке, позволяющей поворачивать смесительный орган на требуемый для заполнения опоки или стержневого ящика угол.

Составы и свойства холоднотвердеющих смесей

Назначение	Связующий материал, масс. %					Катализатор, масс. %	Прочность на сжатие, МПа, через мин				Живучесть, мин	Продолжительность твердения в оснастке, мин
	Фуритол-127	БС-40	ОФ-1	ФФ-65	Фуритол-174		10	60	180	1440		
Формовочные и стержневые смеси для чугунных и стальных отливок	1,7-2,5	-	-	-	-	Ортофосфорная кислота 0,7-1,2	0,3-0,4	1,5-2,0	3,5-4,0	3,5-4,0	3-5	10-15
	-	2,5-3,0	-	-	-	"-	0,5-0,7	1,5-2,5	5,0-8,0	6,0-9,0	2-3	10-20
Стержневые смеси для отливок из стали и высокопрочного чугуна	-	-	2,0-2,5	-	-	Бензосульфокислота (БСК) 1,2-1,4	0,05-0,1	1,0-1,2	3,0-3,5	3,0-4,0	5-10	20-40
	-	-	-	1,5-2,5	-	Ортофосфорная кислота 0,7-1,2	0,3-0,4	1,5-2,0	3,5-4,0	3,5-5,0	3-5	10-20
Формовочные и стержневые смеси для цветных и тонкостенных чугунных отливок	-	-	-	-	1,5-2,0	Ортофосфорная кислота 0,5-1,0	0,3-0,4	1,5-2,0	2,5-3,0	2,5-3,0	3-5	10-20
Примечание. Огнеупорная основа смесей для чугунных и цветных отливок – кварцевый песок (100%), для стальных отливок – циркон или дистен-силлиманит (100 %)												

Наряду с основными исходными материалами, иногда в составах ХТС применяют и специальные добавки, предназначенные для улучшения некоторых технологических свойств, например, увеличения живучести смеси, улучшения противопригарных свойств, податливости стержней, предотвращения образования подкорковой газовой пористости, просечек и др. В качестве таких добавок используют, например, соли трехвалентного железа, оксид железа, древесную муку, оксид алюминия, колчеданный огарок и др.

Основной особенностью ХТС является обратная взаимосвязь между скоростью отверждения и живучестью смеси. В связи с этим процесс ее приготовления должен быть максимально кратковременным (3-30 с), после чего смесь должна немедленно использоваться для изготовления форм и стержней. Наилучшим образом отвечают этим требованиям шнековые смесители непрерывного действия (рис.10.8).

В крупносерийном и массовом производстве стержней из ХТС можно применять пескострельные машины, отличительной особенностью которых является наличие узла приготовления смеси. При этом возможны два варианта конструкций таких машин (рис.10.9).

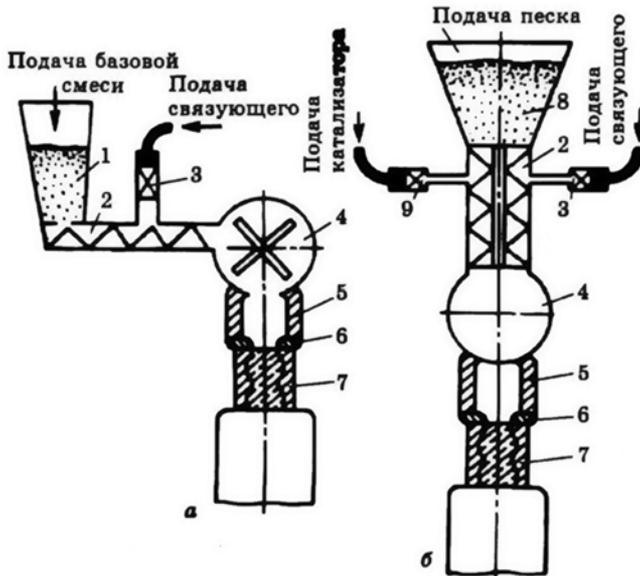


Рис 10.9 Схема изготовления стержней из ХТС на пескострельной машине:

- 1 — бункер с базовой смесью; 2 — шнековый дозатор; 3 — дозатор связующего; 4 — смеситель; 5 — пескострельный резервуар; 6 — надувная плита;
- 7 — стержневой ящик; 8 — бункер с песком; 9 — дозатор катализатора

В соответствии с первой (рис.10.9, а) в лопастной смеситель через шнековый дозатор поступает готовая базовая смесь, включающая наполнитель и катализатор. Здесь в него подается связующий материал и после перемешивания готовая смесь передается в пескострельный резервуар, а из него в стержневой ящик. По второй

схеме (рис.10.9, б) два вертикальных шнековых смесителя, расположенных над пескостельной головкой, готовят и подают две базовые смеси – отдельно со связующим и с катализатором – в смеситель, а затем в пескострельный резервуар. В обеих системах принципиальной особенностью является приготовление замеса на один стержень. При смене стержневого ящика производится переналадка дозирующих устройств на новый объем замеса.

Серьезным недостатком этих установок, во многом стержневого ящика производится переналадка дозирующих устройств на новый объем замеса.

Серьезным недостатком этих установок, во многом сдерживающим их широкое применение, является необходимость работы со смесями, имеющими малую живучесть, что создает определенные трудности с очисткой пескостерльного резервуара практически после каждого выстрела, опасность отверждения смеси непосредственно в машине при нарушениях в системе автоматического управления.

Технология изготовления стержней из песчано-смоляных ХТС отличается от традиционной технологии изготовления стержней (тепловой) в первую очередь тем, что уменьшается число технологических операций и их трудоемкость, отпадает необходимость в ряде транспортных операций и погрузочно-разгрузочных работ.

Учитывая то, что при отверждении ХТС усадка смеси составляет 0,5%, при проектировании оснастки должны быть предусмотрены повышенные на 30-50% уклоны. Как правило, стержне-

вые ящики, особенно для сложных стержней, делают разъемными или вытряхными с отъемными частями, что облегчает извлечение стержней. ХТС обладают незначительной прилипаемостью к поверхности стержневых ящиков и моделей. В связи с этим в качестве разделительных покрытий применяют традиционными составы: смесь серебристого графита с керосином (1:2), 1-2%-ный раствор парафина или воска в керосине или бензине и др. Разделительное покрытие наносят на чистую поверхность ящика или модели тонким слоем, не допуская натеков, во избежание намокания поверхностного слоя стержня.

Стержневые ящики изготавливают из дерева, металла или пластмассы. При этом наименьшей адгезией смесь обладает к металлическим ящикам.

Смеси, приготовленные в смесителе непрерывного действия, подают в стержневой ящик непрерывно. Перерыв в работе смесителя при изготовлении одного стержня допускается только как исключение на период, не превышающий время живучести смеси.

Уплотнение смеси в стержневом ящике производят вибрацией (вибростол), встряхиванием, ручной или пневматической трамбовкой, пескодувным способом. В местах углублений в поднутрений в стержневом ящике смесь тщательно доуплотняют вручную или пневмотрамбовкой.

Механизм отверждения ХТС основан на том, что введение в состав смеси кислотного катализатора резко сдвигает рН системы в кислую область, что инициирует протекание поликонденсационных процессов между отдельными олигомерами связующего материала

и образование его пространственной структуры, формирующей как адгезионные связи между отдельными зернами наполнителя смеси, так и собственную когезионную прочность. Как это было показано в § 4.6, с целью увеличения адгезионной прочности в состав ХТС можно вводить кремнийорганические мономеры (силаны) в количестве 0,05-0,3% от массы смолы.

Механизм их действия основан на резком усилении адгезионного взаимодействия смолы с наполнителем в результате реализации химической реакции (4.43). Добавка силана способствует увеличению прочности ХТС в 1,5-3 раза, что позволяет снизить расход связующего до 0,8-1,2% от массы наполнителя и уменьшить в связи с этим газотворность смеси до 8-10 см³/г.

Разновидностью маложивучих ХТС являются фенолоуретановые смеси, которые применяются для изготовления стержней отливок из серого чугуна и стали. Связующая система состоит из трех частей: фенольной смолы в количестве 1,3-2,0%, полиизоцианата (0,5-0,7%), катализатора. Механизм отверждения связующей системы аналогичен Cold-box-амин-процессу. В качестве катализатора могут быть использованы жидкие третичные амины, пиридин и некоторые соли. Характеристика связующих систем приведена в табл.10.8.

Таблица 10.8

Характеристика связующих для фенолоуретановых маложивучих ХТС

Свя-	Класс	Катализатор	Живу-	Время	Применение
------	-------	-------------	-------	-------	------------

зующая система	смолы		честь, мин	отверждения, мин	чу гу н	сталь	алю-миний
Repset	Фе-ноль-ная	Фенилпропилпиридин	4-25	5-30	+	+	-
Repset-5000	Поли-иол	Металлические соли	3,5-4,0	5-60	-	-	+
Pentex	Фе-ноль-ная	Жидкий амин	0,5-5	10-15	+	+	-

Особенностью связующей системы является то, что отверждение начинается не сразу после смешивания, а через некоторый промежуток времени, поэтому смесь после приготовления не теряет текучести. Реакция образования полиуретана протекает без образования побочных продуктов – равномерно во всем объеме. Отверждение проходит очень быстро. Практически при времени живучести смеси 5 минут время выдержки в оснастке 6,5 минуты, причем, конечная прочность не снижается, если смесь используется даже перед окончание времени живучести, что выгодно отличает эту систему от всех других холоднотвердеющих смесей.

В качестве наполнителя используют кварцевые, цирконовые и хромитовые пески с низким содержанием мелких фракций. Эффективным считается применение песков с зернистостью 02, 016.

Важным параметром является рН песка. Щелочные пески

вызывают ускорение отверждения, кислотные замедляют его. Оптимальная температура смеси 27-32 °С. Повышение температуры выше 32 °С снижает живучесть смеси из-за испарения растворителя. Кроме того, если применяется 4,4 МДИ (метилendifенилдиизоцианат), то появляется запах изоцианата, что отрицательно сказывается на санитарно-гигиенических условиях труда.

При смесеприготовлении используются порционные смесители непрерывного действия. Обязательным условием является возможность полной выгрузки смеси сразу после остановки смесителя. Жидкие компоненты должны подаваться насосами. Катализатор либо предварительно смешивается со смолой, либо вводится в песок перед смесеприготовлением. Количество катализатора 2-10% от массы фенолформальдегидной смолы. Общее рекомендуемое количество связующего до 2%.

Соотношение смолы и изоцианата зависит от вида сплава и составляет обычно 50:50; 55:45; 60:40. Смесь обладает хорошей текучестью (более 75%), при уплотнении ее рекомендуется применение вибрации. Прочность на сжатие через 60 минут после отверждения составляет 3,5-5,0 МПа.

Необходимость нанесения противопожарных покрытий зависит от вида сплава и конфигурации отливок. Нанесение водных красок рекомендуется сразу после изготовления стержней, что увеличивает их прочность. Спиртовые краски можно наносить не ранее чем через 10 минут после изготовления, в противном случае стержни теряют прочность.

Фенолоуретановые маложивучие ХТС более распространен-

ны в США, в Европе их применяют меньше, предпочитая Cold-box-амин-процесс.

В фенолоэфирных ХТС в качестве связующего (в количестве 1,3-1,5%) используются специальные щелочные фенольные резольные смолы. В качестве отвердителя применяются жидкие сложные эфиры (в количестве 0,3-0,6%), имеющие высокую температуру кипения. В процессе отверждения происходит экзотермическая реакция взаимодействия смолы и отвердителя, в результате которой стержень приобретает сухую прочность на сжатие более 4,0 МПа (через 60 минут твердения).

Этот процесс рекомендуется для получения отливок из различных сплавов, и особенно для стальных отливок. Благодаря очень низкому содержанию свободных мономеров в смоле, а также слабому запаху отвердителя, значительно улучшается состояние атмосферы на рабочем месте при смесеприготовлении и уплотнении стержней.

Окраска стержней и форм может осуществляться как спиртовыми, так и водными красками. В случае применения водных красок обязательна последующая сушка, при этом прочность стержней повышается.

Основные достоинства процесса: наличие широкой гаммы отвердителей, определяющих скорость отверждения от «медленных» до «быстрых» с низким содержанием азота и серы, которые обеспечивают стабильность процесса в любое время года; низкие требования к содержанию влаги и температуры песка; низкая токсичность.

Широкое использование процесса ограничивается из-за относительно невысокой прочности смеси.

10.5.2. ЖСС на основе органических связующих материалов (ОЖСС)

Как уже указывалось в § 9.3, жидкие самотвердеющие смеси на основе жидкого стекла, обладая рядом неоспоримых преимуществ, имеют и ряд серьезных недостатков, ограничивающих их более широкие области применения. К ним, в первую очередь относятся: повышенная хрупкость, недостаточно высокая прочность после отверждения и затрудненная выбиваемость стержней из отливок.

Во многом лишены этих недостатков так называемые ОЖСС, приготовляемые на основе не жидкого стекла, а органических связующих материалов. Наибольшее применение из таких смесей нашли ОЖСС с лигносульфонатами (ЛСТ), отверждаемые хромовым ангидридом CrO_3 . Примеры составов таких смесей и их свойства приведены в табл.10.9 и 10.10.

Таблица 10.9

Типовые составы ОЖСС с ЛСТ

Компоненты смеси	Номер смеси, массовая доля компонентов, %				
	1	2	3	4	5
Кварцевый песок 02, 0315	97-98	100	97-98	100	100
Глина	2-3	-	2-3	-	-

ЛСТ ($\rho = 1260 \text{ кг/м}^3$)	5	5	5	5	5
Хромовый ангидрид	0,5-0,6	0,5-0,6	0,5-0,6	0,3-0,4	-
Вода	3,0-3,5	3,0-3,5	3,0-3,5	3,0-3,5	3,0-3,5
КЧНР	0,3-0,5	0,3-0,5	0,3-0,6	0,3-0,6	0,3-0,6
Катализатор CuSO ₄ ·5H ₂ O или др.	-	-	-	0,1-0,4	0,2
Феррохромовый шлак	-	-	-	-	0,5-1,0
Персульфат аммония	-	-	-	-	0,6-0,7

Таблица 10.10

Физико-механические свойства ОЖСС с ЛСТ

Показатель	Номер смеси				
	1	2	3	4	5
Текучесть	95-105	104-110	105-108	100-110	100-110
Прочность смеси при сжатии, МПа, через:					
1 ч	0,19-0,22	0,18-0,19	0,16-0,24	0,16-0,24	0,16-0,22
2 ч	0,25-	0,21-	-	-	-
3 ч	0,30	0,25	0,35-	0,35-	0,35-

4 ч	- 0,39- 0,45	- 0,33- 0,40	0,45 -	0,45 -	0,45 -
Газопроницаемость, через 1 ч, ед.	180-300	107- 300	80-160	180-300	80-160

Процесс приготовления ОЖСС аналогичен такому же процессу получения ЖСС и протекает в две стадии:

- приготовление жидкой композиции;
- приготовление ОЖСС (рис.9.4).

Учитывая то, что хромовый ангидрид является высокотоксичным материалом, подготовка жидкой композиции должна осуществляться в отдельном, специально подготовленном, помещении, откуда композиция по трубопроводу подается в отдозированном количестве в смеситель.

Для повышения термостойкости смеси в нее добавляют глину в количестве до 3%. При большом глиносодержании снижается текучесть ОЖСС. Механизм отверждения этих смесей основан на том, что под действием окислителя CrO_3 при его взаимодействии с ЛСТ образуются свободные феноксирадикалы лигносульфатов, которые образуют сетчатую структуру, связывающую зерна наполнителя и придающую смесям прочность после отверждения. Учитывая высокую токсичность и экологическую опасность хромового ангидрида, для уменьшения его количества или полного исключения из состава ОЖСС можно применять другие отвердители этих смесей. Например, при добавке хлорида меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сульфата меди

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и хлорида железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в количествах соответственно 0,1; 0,2; 0,4 % можно снизить содержание CrO_3 в два раза. При применении в качестве отвердителя смеси персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и феррохромового шлака CrO_3 вообще исключается из состава смесей.

Кроме ОЖСС с лигносульфонатами известен еще ряд технологий использования наливных смесей с органическими связующими материалами. Так, в Польше был разработан Synflo–процесс с использованием смеси на синтетическом смоляном связующем и ПАВ. Этот процесс сочетает преимущества жидких смесей, не требующих уплотнения, и хорошую выбиваемость смоляных. В одном из вариантов этого процесса используется синтетическая смола, не содержащая фурилового спирта, отвердитель – ортофосфорная кислота. Состав смеси (масс.%): ортофосфорная кислота – 0,2; строительный гипс – 0,5-1,0; пенообразователь – 0,1-0,3; кварцевый песок – остальное. Свойства смеси: текучесть – 18-19 см, продолжительность отверждения – 10-40 мин, газопроницаемость – 300 ед. прочность на сжатие через 3 ч отверждения 0,8-1,2 МПа.

Смесь изготавливается в непрерывных смесителях специальной конструкции, предусматривающей подачу воздуха. Ее заливают в стержневые ящики или опоки, разъем производится через 2 ч, сборка и заливка – через 2 ч, сборка и заливка – через 4-6 ч. Стержневые ящики изготавливают из дерева, пластмассы или металла и покрывают нитролаками или эпоксидными, но предпочтительно полиэфирными смолами.

В Англии в качестве связующих в составах ОЖСС применяются фенольные или фурановые смолы в сочетании с кислыми катализаторами, содержащими ПАВ. Общее количество жидкой композиции около 4%. Во Франции в смесь вводят 1-2% фурановой смолы, 0,9% катализатора и 1% воды. Французский процесс отличается от принятой в Англии технологии тем, что самоуплотнение смеси достигается после разрушения пены. Таким способом получают высокую прочность при низком содержании связующего, но это отражается на качестве стержней, имеющих усадку при твердении. В Англии процесс основан на использовании специальных смесителей, способствующих вовлечению воздуха в жидкость, что повышает стабильность пены. Смесь заполняет стержневые ящики до начала реакции, снижающей ее жидкоподвижность, усадки при твердении не происходит. Время твердения не менее 30 мин. При окрашивании противопожарными красками обеспечивается хорошая поверхность отливка. Недостатки – высокая стоимость смесей и медленное твердение.

Поскольку безазотистые фурановые смолы дефицитны и дороги, предпринимаются попытки использования мочевино-формальдегидно-фурановых или феноло-формальдегидно-фурановых смол. С целью предотвращения снижения прочности смеси в связи с ее низкой плотностью смолы модифицируют силанами в количестве 0,3% от массы смолы. Кроме того, максимальное содержание воды не должно превышать 1,75% при сохранении высокой текучести смеси. При невысокой общей прочности поверхностная прочность стержней из жидкоподвижных самотвердеющих

смоляных смесей достаточно высокая, что способствует получению отливок с чистой поверхностью.

В состав смеси входят кварцевый песок и два жидких компонента – смола и кислотный катализатор, выполняющий функции ПАВ. Для лучшего вспенивания при смесеприготовлении создаются участки «переувлажнения» (большой концентрации катализатора в песке в одном месте), где инициируется образование пены, а затем во вспененное состояние переходит весь объем смеси, после чего вводится смола.

В готовой смеси жидкой фазой является композиция смола – катализатор в виде пены, распределенной на зернах песка. Жидкоподвижное состояние зависит от устойчивости пены, что особенно важно на стадии заполнения стержневого ящика, где стабильность пены обеспечивает подвижность смеси.

Если смесь не используется сразу после изготовления и остается в смесителе длительное время, пена опадает и смесь теряет текучесть, так как повышается вязкость пленки смолы в процессе ее затвердевания при действии катализатора.

В типичных случаях при времени твердения смеси в ящике 25-30 мин стабильность пены должна быть около 4 мин. Особенности жидкоподвижных песчано-смоляных смесей определяют выбор смесеприготовительного оборудования. Обычные смесители непрерывного действия обеспечивают большую живучесть смеси и соответственно длительное время твердения. Поэтому они могут быть использованы только при изготовлении крупных форм и стержней.

В высокоскоростных смесителях периодического действия с

вращающейся чашей цикл перемешивания составляет 2,5-3,0 мин. Стержни массой 100-200 кг заливают за 4-5 с. В высокоскоростном смесителе непрерывного действия перемешивание длится менее 5 с при частоте вращения вала 500 об/мин. Производительность смесителя составляет 16 т/ч. Катализатор вводят в начало желоба смесителя, а смолу в середину его, когда смесь уже перешла в жидкоподвижное состояние.

В соответствии с классификацией (табл.10.1) на основе неорганических связующих материалов изготавливают также ЖСС и ПСС с жидким стеклом, а также песчано-цементные и – фосфатные смеси, составы и свойства которых, а также особенности форм и стержней изложены в параграфе 9.3.

11. РЕГЕНЕРАЦИЯ ФОРМОВОЧНЫХ ПЕСКОВ

Под действием высоких температур, а также в результате взаимодействия между отливкой и формой в смесях происходят процессы, необратимо изменяющие состав и свойства слоя смеси, прогретого теплом отливки.

Зерна формовочного кварцевого песка под действием тепла последовательно переходят из одной модификации в другую и расширяются. Быстрое расширение кварца вызывает появление значительных внутренних напряжений в песчинках, их растрескивание, превращение в пыль и соответствующее изменение зернового состава формовочной смеси.

Глина при 600-800 °С теряет связующую способность и превращается в пыль, которая резко уменьшает газопроницаемость и термохимическую устойчивость формовочной смеси.

Органические связующие материалы частично сгорают, а частично коксуются, образуя золу и мелкие частицы углерода. Эти вещества заполняют поры формовочной смеси, снижают ее газопроницаемость и огнеупорность.

Неорганические связующие материалы, например жидкое стекло, при твердении образуют на поверхностях песчинок прочную пленку твердого геля кремниевой кислоты, которая делает невозможным повторное использование такой формовочной или стержневой смеси.

После выбивки отливок формовочная смесь может содержать мелкие брызги металла, всплески, формовочные шпильки,

крючки.

Толщина слоя формовочной или стержневой смеси, в котором могут происходить необратимые процессы, зависит от температуры заливаемого металла, теплофизических свойств формовочной смеси, толщины стенки отливки, выдержки ее в форме до выбивки. Для средних машиностроительных отливок из чугуна и стали толщина этого слоя составляет 25-30 мм, или около 15% от объема формы. Основная же масса формовочной смеси практически не претерпевает изменений, и свойства ее не меняются. Поэтому после выбивки из опок формовочная смесь, называемая отработанной, используется повторно, но для устранения вредного влияния смеси, потерявшего свои свойства, ее подвергают специальной обработке – регенерации.

При этом различают регенерацию песков и регенерацию смесей. Под регенерацией смесей понимается совокупность операций, направленных на сохранение активности поверхностных пленок наполнителя, т.е. это ни что иное, как подготовка оборотной смеси к повторному использованию в составах песчано-глинистых ЕФС, ОФС и НФС, о чем изложено в гл.8.

Регенерация формовочного песка в отличие от регенерации смеси предполагает полное удаление поверхностных пленок и получение в результате этого высококондиционного формовочного песка, способного быть полноценным наполнителем формовочных и стержневых (даже химически твердеющих) смесей. Используя высокоэффективные процессы регенерации, можно в несколько раз сократить расход свежего песка. Это связано с тем, что, например,

расход свежего песка при использовании стержней из ХТС достигает 2-3 т на 1 т отливок, а применение ЖСС приводит к увеличению расхода песка до 6-7 т на 1 т отливок.

В связи с этим изыскание, исследование и внедрение новых высокоэффективных методов регенерации формовочных и стержневых смесей является важной народнохозяйственной задачей, позволяющей решать вопросы, связанные с созданием в литейном производстве основ безотходных технологических процессов. Анализ показывает, что весьма перспективным способом регенерации песка является процесс гидрогенерации с использованием разрядноимпульсной технологии. При электрическом разряде в жидкости образуются высокие гидравлические давления, способствующие разрушению отработанных формовочных смесей и отслаиванию пленок связующих материалов с поверхности кварцевых зерен.

Операции, которым подвергаются отработанные смеси при регенерации песков, делятся на три основных вида:

- подготовка отработанной смеси;
- отделение поверхностных пленок от зерен песка;
- удаление пылевидных фракций из зерновой основы песка, т.е. сепарация.

Основные методы регенерации, представленные на рис.11.1 [10], подразделяются на:

- механическую;
- термическую;

- гидравлическую;
- естественную;
- комбинированную, включающую различные комбинации вышеперечисленных методов.

Основными процессами при подготовке смеси к регенерации является ее дробление и удаление металлических включений (всплески, каркасы, крючки и т.д.). При этом осуществление операции дробления должно быть организовано таким образом, чтобы не допускать дробления кварцевых зерен. Начальная стадия дробления осуществляется уже при выбивке отливок из форм на выбивных решетках, в выбивных барабанах, дробеметных устройствах и гидрокамерах. Для последующего дробления используют аппараты различных конструкций (рис.11.2) [14].

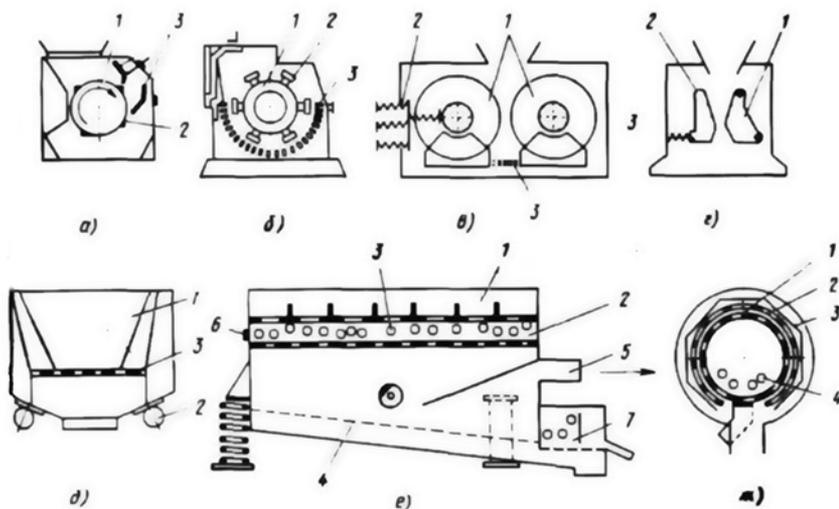


Рис. 11.2 Схемы аппаратов для дробления

В роторной дробилке (рис.11.2,а) вращающийся ротор 1 оснащен билами 2, которые, отбрасывая смесь на отбойные плиты 3, осуществляют ее дробление. В молотковой дробилке (рис.11.2,б) ударные молотки 2, расположенные на роторе 1, производят разминание смеси через колосниковую решетку 3, размер ячейки которой определяет крупность дробленного материала. В валковой дробилке (рис.11.2,в) процесс дробления осуществляется в пространстве между вращающимися навстречу друг другу валками 1. При этом один из валков подпружинен 2, а расстояние между валками регулируется прокладкой 3.

В щековой дробилке (рис.11.2,г) дробимый материал раздавливается между неподвижной 1 и подвижной (качающейся) щекой 2, снабженной предохранительной распорной плитой 3. Для создания напряжений сдвига и изгиба в перерабатываемом материале поверхность щек делается рифленой.

Вибрационная дробилка (рис.11.2,д) имеет бункер 1, стенки и дно которого снабжены шипами, ребрами, отверстиями. Дробление происходит в результате вибрации бункера от двух вибродвигателей 2, прикрепленных снаружи к нижней части корпуса. Размер отверстий в корпусе или сетке 3 определяет предельную крупность дробления. Сетка может быть расположена на нижней или боковой поверхности бункера. Бункер опирается на пружины или резиновые амортизаторы. Разгрузка недробимых предметов осуществляется периодически через верх или окно в боковой стенке бункера.

Вибрационная дробилка с шаровой загрузкой (рис.11.2,е) имеет бункер 1 с двумя грохотами. На верхнем грохоте 2 располагаются

мельющие тела 3. Раздробленный материал после верхнего грохота просыпается на нижний грохот 4. Подрешетный продукт грохота 4 удаляется из дробилки, а надрешетный продукт поступает в камеру додробливания 7 с мельющими телами и ситом. Недробимые куски выгружаются через люк 6. Пыль отсасывается через патрубок 5.

Дробление в барабанной мельнице (рис.11.2,ж) проводится шарами 4, находящимися в корпусе 3, снабженном также ситами 2 и 1.

Удаление металлических включений из отработанной смеси осуществляется с помощью магнитных сепараторов различных конструкций: электромагнитный шкив, подвесной электромагнитный сепаратор, мокрый барабанный магнитный сепаратор и др.

Просев (первичная сепарация) смеси производится с помощью вибрационных грохотов (б) и полигональных сит (а) (рис.11.3).

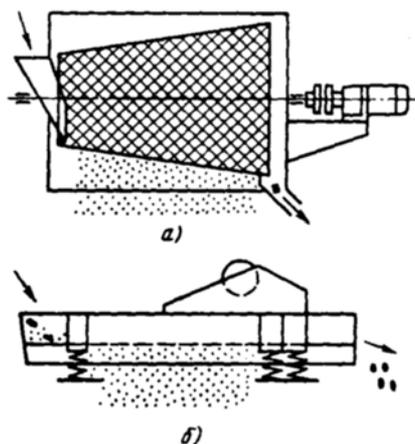


Рис. 11.3 Схемы аппаратов для сортировки смесей по крупности:

а) полигональное сито; б) вибрационный грохот

Второй этап в соответствии с классификацией (рис.11.1) является основным, определяющим качество будущего регенерата. При механической регенерации отделение пленки связующего осуществляется механическим разрушением этой пленки тем или иным методом. В процессе разрушения связующее превращается в пуль. Механический метод регенерации возможен тогда, когда силы адгезии меньше сил когезии связующего материала, пленка которого должна быть достаточно хрупкой. Если пленка является эластичной, механическая регенерация оказывается малоэффективной.

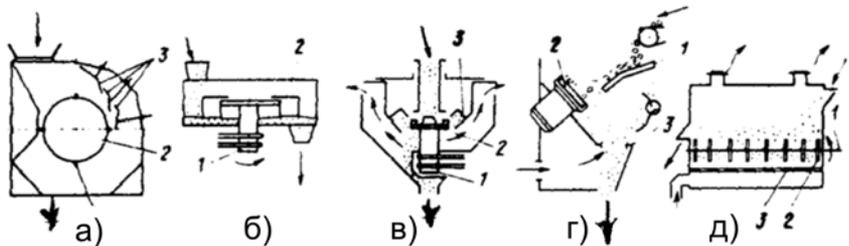


Рис. 11.4 Схемы установок для механического перетирания зерен песка

Отделение пленки связующего при механической регенерации осуществляется: механическим перетиранием, механическим ударом и пневмоударом. Механическое перетирание происходит в установках валкового типа, в обычных бегунах с катками, облицованными резиной, шаровых мельницах и подобных установках (рис.11.4), в которых отделение пленки производится за счет трения частиц смеси между собой и о рабочие органы установок. Роторные

(молотковые) дробилки (рис.11.4,а), используемые для оттирки пленок, отличаются от роторных дробилок крупного дробления (рис.11.2,а) большим числом бил 1 на роторе 2, увеличенным количеством отбойных плит 3 и меньшим зазором между билами.

Регенератор (рис.11.4,б) имеет вал 1, вращающийся вокруг вертикальной оси. На валу закреплен двуплечий рычаг, снабженный лопатками 2. При перемещении по дну корпуса материал подвергается ударному и истирающему воздействиям лопаток.

Регенератор, показанный на рис.11.4,в, имеет вертикальный вал 1 с лопастным диском 2, который отбрасывает поступающий сверху материал на кольцевой фигурный отбойник 3. Поток материала падает вниз, а запыленный воздух отсасывается.

Регенератор (рис.11.4,г) снабжен шлифованным кругом 2, закрепленным на наклонном валу. Обработанный материал загружается конвейером 1, ссыпается вниз и обеспыливается через патрубок 3.

Регенератор «кипящего слоя» (рис.11.4,д) имеет решетку 3, под которую подается воздух. Над решеткой расположен вал 1 с горизонтальной осью вращения, на котором закреплены лопатки или шлифовальные круги 2, осуществляющие отделение пленок от поверхности зерен песка. При пневморегенерации раздробленная отработанная смесь, увлекаемая воздушным потоком, ударяется о конусообразный колпак (тарель), что способствует удалению поверхностных пленок связующих материалов.

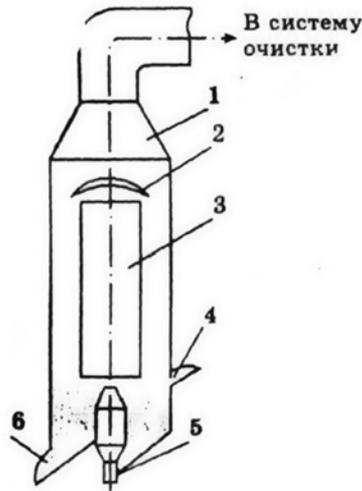


Рис. 11.5 Схема пневморегенерации

Установка (рис.11.5) для пневморегенерации состоит из ряда последовательно соединенных однотипных камер 1, в нижней части которой установлено сопло 5 (через него подается сжатый воздух), направляющего диффузора 3, отбойного колпака 2. Регенерируемая смесь поступает в установку по течке 4, захватывается потоком воздуха, выходящего из сопла со скоростью 40-45 м/с и после разгона в диффузоре ударяется о колпак 2. В результате этого происходит дробление отдельных конгломератов и отделение пленок связующего от зерен наполнителя. Пылевидные частицы отсасываются и направляются в систему очистки, а регенерированный песок после обработки по течке 6 поступает в следующую аналогичную камеру для дальнейшей обработки. На базе подобных регенераторов работают типовые установки пневморегенерации (рис.11.6).

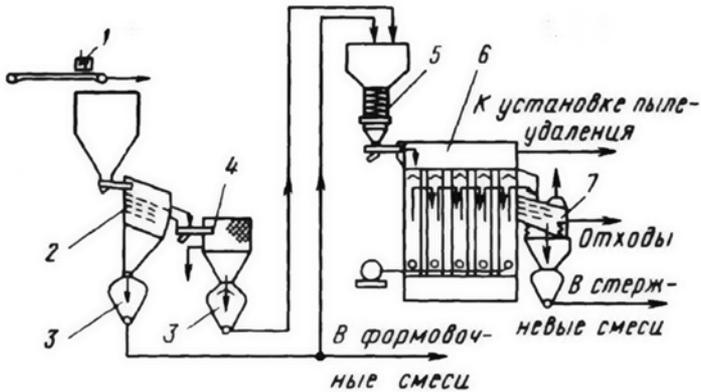


Рис.11.6 Схема пневматическом регенерационной установки: 1 — магнитный сепаратор; 2 — грохот; 3 — камерный насос; 4 — шаровая мельница; 5 — охладитель песка; 6 — многокамерный пневморегенератор; 7 — классификатор

Существенным недостатком этого метода является дробление песчинок и большая запыленность в зоне работы установок пневморегенерации.

Исследования показали, что сухая регенерация эффективна только для песчано-смоляных и песчано-глинистых смесей. Установлено также, что механическая регенерация жидкостекольных смесей по сравнению с пневматической дает более низкие результаты. Следует отметить, что установки для сухой регенерации обладают интенсивным износом рабочих органов и обильным пылевыделением, имеют высокую энергоемкость (до 60 кВт/т регенерата), небольшую производительность, способствуют уменьшению зерновой основы наполнителя на один класс при выходе годного песка

40-60%. К достоинствам метода следует отнести невысокую стоимость и простоту конструкций установок, а также возможность регенерирования песка из смесей с различными связующими материалами.

Термическая регенерация применяется для удаления с поверхности зерен песка пленок органических связующих материалов путем нагрева смесей в окислительной среде при температуре 750-950 0С. Обжиг позволяет удалять 95-96% остаточного вещества (в пневматических срубберах удаляется не более половины связующего). Терморегенерация предназначена только для безглинистых смесей, так как при высоких температурах глинистые пленки спекаются с зернами кварца. Выжигание пленок органических связующих производится в печах различной конструкции. Выход регенерата достигает 75%.

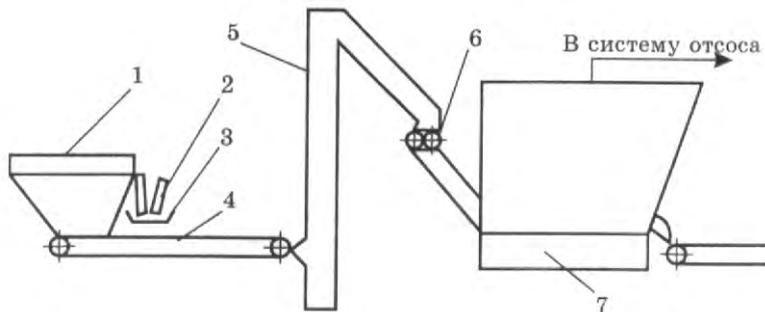


Рис. 11.7 Схема установки термической регенерации

Установка термической регенерации (рис.11.7) состоит из выбивной решетки 1, щековой дробилки 2, вибросита 3, ленточного транспортера 4, элеватора 5, валковой дробилки 6 и установки кипящего слоя 7 для прокали и охлаждения отработанной смеси.

Песчано-смоляную смесь после выбивки подают по транспортеру 4 и элеватору 5 на дробление в валковой дробилке 6. Крупные куски предварительно измельчают в щековой дробилке 2. Во избежание попадания крупных комков в валковую дробилку предусмотрен их просев на вибросите 3. Размельченные частицы смеси прокаливают при температуре 800-900 0С для удаления остатков оболочки связующего и охлаждают в установке 7. Коксовый остаток после термодеструкции связующего в виде пыли удаляют с помощью вентиляционной системы.

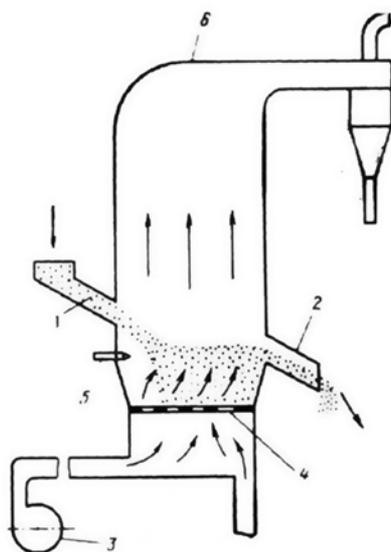


Рис. 11.8 Схема печи кипящего слоя

В печь кипящего слоя 7 (рис.11.6) материал подается по течке 1 (рис.11.8) и разгружается через течку 2. Вентилятор 3 подает воздух под решетку. Топливо сжигается в горелках 5. Отсос горячих газов

ведется через патрубок 6. Кроме таких печей в этих системах регенерации могут применяться различные барабаны, шахтные и другие установки, обеспечивающие необходимую температуру и возможность песчинкам перемещаться друг относительно друга.

К недостаткам процесса термической регенерации следует отнести: большой расход энергии, невысокую производительность, необходимость очистки отходящих газов и узкую область применения, ограниченную смесями только с органическими связующими материалами. Достоинствами процесса являются: простота конструкции установок, улучшение структуры кварцевого песка в результате его термообработки в ходе регенерации, которое проявляется в повышении физико-механических свойств и газопроницаемости формовочных смесей.

Принципиальным преимуществом гидравлической регенерации перед сухими методами является более высокое сопротивление сред гравитационному осаждению в воде по сравнению с воздухом, создающее благоприятные условия для разделения частиц. Кроме того, данный процесс обладает значительной производительностью, отличается хорошими санитарно-гигиеническими показателями, однако практика ряда зарубежных фирм показывает, что мокрая регенерация более эффективна только для смесей, содержащих водоотделимые или водорастворимые связующие и, в первую очередь, глинистые и силикатные.

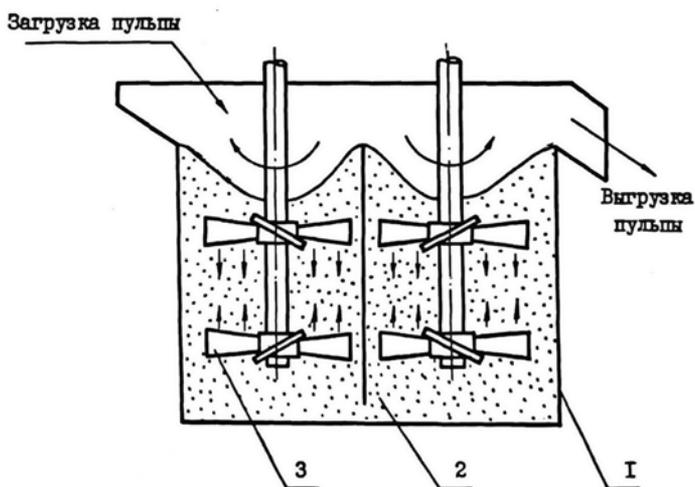


Рис. 11.9 Схема двухкамерной оттирочной машины:

1- корпус; 2- пульпа; 3- импеллер

Современные процессы гидравлической регенерации основаны на использовании в качестве основного технологического узла оттирочных машин (рис.11.9) для удаления поверхностных пленок связующих материалов. Оттирочные машины могут быть одно- и многокамерными (рис.11.9), в корпусе 1 которых смонтированы вертикальные валы с импеллерами 3. при этом импеллеры расположены под наклоном таким образом, чтобы обеспечить трение отдельных зерен относительно друг друга, что вызывает разрушение поверхностных пленок и их отделение от зерен отработанной смеси.

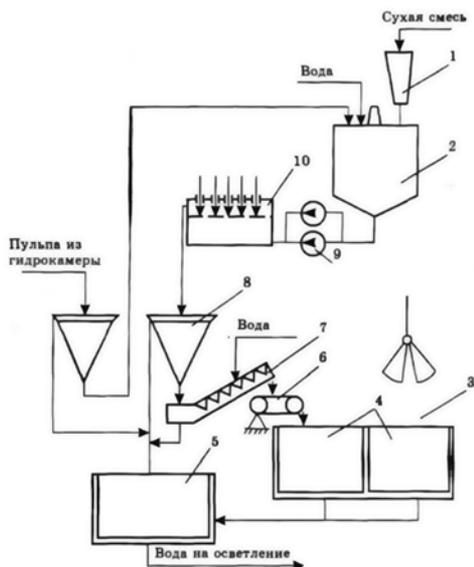


Рис. 11.10 Схема установки гидравлической регенерации

При осуществлении гидравлической регенерации (рис.11.10) сухие отработанные смеси собираются на общий ленточный транспортер и подвергаются дроблению, магнитной сепарации, грохочению, перемешиванию с водой и пульпой из установок гидравлической выбивки стержней. Затем производится промывка, оттирка, обезвоживание, сушка и охлаждение регенерата. Сливные воды подвергаются физико-химической очистке и направляются на повторное использование для промывки песка и к гидрокамерам. Шлаки обезвоживаются и сбрасываются в отвал. Оттирка пленок связующих от зерен песка производится в плотной пульпе при концентрации регенерируемого материала в воде до 75%. Применение оттирочных машин в типовых процессах гидрорегенерации песка

дает возможность увеличить выход регенерата и улучшить его качество, но требует значительных дополнительных капитальных и энергетических затрат (6-8 кВт на 1 т регенерата).

Гидравлическая регенерация используется для песчано-глинистых и жидкостекольных смесей и экономически целесообразна для некоторых смесей с органическими водорастворимыми связующими материалами.

На рис.11.10 представлена типовая схема системы гидрогенерации формовочных песков, работа которой заключается в том, что в мешалку 2 подается сухая смесь и необходимое количество воды (для оттирочных машин это соотношение $\sim 1:1$, для электрогидравлической системы $1:5$). Перемешанная с водой в заданной концентрации отработанная смесь (пульпа) прокачивается насосом 9 в технологический узел 10 (оттирочная камера, ультразвуковая или электрогидравлическая установка), откуда после осуществления процесса отделения поверхностных пленок поступает в конический классификатор 8 и далее сгущается в спиральном классификаторе 7. Этот процесс совмещается с промывкой регенерированного песка проточной водой. Далее регенерат питателем 6 подается в один из дренажных закроев 4, откуда после оттаивания транспортируется грейфером на сушку. Высушенный и охлажденный регенерированный песок поступает на смесеприготовительный участок. Шламовые воды из дренажного закроя стекают в отстойник 5, из которого насосом откачиваются в общецеховой узел очистки шламовых вод для фильтрации и осветления.

Существенно повысить эффективность гидравлической регенерации позволяет применение электрофизических (электрогидравлический удар, ультразвук) воздействий, под влиянием которых интенсифицируются как процессы механического разрушения поверхностных пленок, так и интенсификация их растворения в воде.

Одним из таких методов является использование высоковольтного импульсного разряда в жидкости, который по существу является взрывом с очень быстрым выделением энергии в образующихся между электродами канале искры.

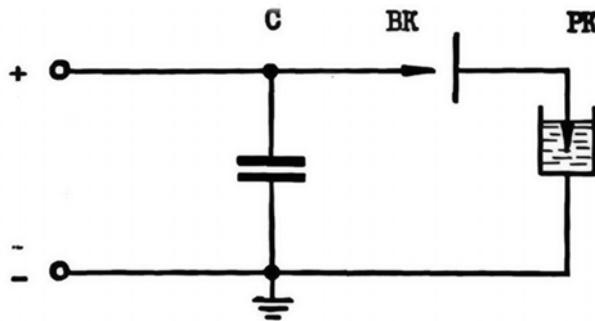


Рис. 11.11 Принципиальная схема получения импульсного электрического тока: С - конденсатор; ВК – высоковольтный коммутатор;
РК - разрядная камера

Принципиальная схема получения импульсного электрического тока представлена на рис.11.11. При повышении напряжения в разрядном контуре до величины, достаточной для электрического пробоя воздушного промежутка в высоковольтном коммутаторе ВК, энергия, накопленная на конденсаторе С, выделяется в рабочем раз-

рядном промежутке камеры РК.

Появление в жидкости токопроводящего канала, замыкающего рабочий межэлектродный промежуток, предшествует ее пробой под воздействием приложенного к электродам напряжения. Образующийся при этом токопроводящий канал обладает начальным радиусом и сопротивлением. Значения их определяют процессы, происходящие в разрядной цепи. Существенное влияние на величины этих начальных параметров оказывает удельная электропроводность среды и напряженность электрического поля в разрядном промежутке.

Пробой разрядного промежутка под воздействием высокого напряжения (40-50 кВ) происходит в результате образования системы лидеров (стримеров), которые, развиваясь, замыкают противоположные электроды. На рис.11.10, в качестве основного технологического узла 10 как раз представлена многоэлектродная камера.

В практике промышленного использования механического воздействия электрических разрядов в процессах дробления и измельчения различных материалов удельная электропроводность среды, как правило, составляет 0,01-0,1 см·м⁻¹. С увеличением ее растет разветвленность короны, образованной стримерами на конце положительного электрода, и возрастает доля энергии, расходуемой на предпробойной стадии. При этом, образование канала сквозной проводимости, замыкающего электроды, предшествует газообразование в межэлектродном промежутке при протекании предпробойных токов. Вследствие ионного характера проводимости жидкости

происходит джоулевый нагрев и ее взрывообразное вскипание.

Тепловой механизм пробоя наблюдается также и при низких напряжениях и характеризуется «стеканием» тока в межэлектродном промежутке по газовому «мостику», образовавшемуся между электродами в результате разогрева и испарения воды под воздействием токов проводимости. Особенностью теплового механизма пробоя является небольшая величина пробиваемых промежутков и большая задержка, достигающая нескольких мс.

Образование токопроводящего канала приводит к возникновению главной стадии разряда, при которой происходит выделение остатка энергии, запасенной в конденсаторе-накопителе, и расширение канала разряда. Оставшаяся в конденсаторе-накопителе после пробоя жидкости электрическая энергия расходуется на увеличение внутренней энергии плазмы в канале разряда и на работу, совершаемую каналом при его расширении. Эта доля энергии подразделяется на энергию волн сжатия, излучаемую на стадии разряда, и на энергию пульсаций парогазовой полости, которая постепенно расходуется на излучение вторичных волн сжатия и разрежения.

Практическое применение электрического разряда в жидкости для обработки материалов основано на использовании энергии ударных волн, пульсаций парогазовых полостей, высокой температуры и светового излучения плазмы канала разряда, импульсного электромагнитного поля и др. Электрогидравлический эффект (ЭГЭ) находит применение в технологических процессах штамповки, калибровки, вырубки, прессования, упрочнения и очистки от окалины поверхности металлических изделий, получения отливок, пе-

реработки шлаков, очистки от солевых отложений, обогащения руд и дробления минералов и др.

Широкое практическое применение электрогидравлические установки нашли в литейном производстве для выбивки стержней из отливок. Использование их позволяет автоматизировать этот трудоемкий процесс, сократить цикл очистки и значительно улучшить условия труда на финишных операциях изготовления отливок. Электрогидровывбивка стержней производится в ванне под слоем воды не менее 0,5 м с помощью одного или нескольких электродов. Выбитая стержневая смесь оседает на дно ванны и удаляется из нее с водой в виде пульпы. Эксплуатация электрогидравлических установок для выбивки, особенно жидкостекольных стержней, показала, что этот процесс позволяет осуществить также очистку зерен песка от поверхностных пленок связующего материала. При этом зерна песка практически не измельчаются. Это связано с тем, что регенерация осуществляется, во-первых, за счет резко выраженной избирательности действия электрогидравлического удара, быстрее разрушающего хрупкие и медленнее – вязкие материалы, а, во-вторых, за счет резонансного воздействия электрогидравлического эффекта, тем легче отслаивающегося друг от друга компоненты, имеющие различные собственные частоты колебаний, чем больше разница этих частот. К аналогичным результатам может приводить и воздействие на вводно-песчаную пульпу ультразвуковых колебаний. Особенно эффективно это происходит в процессе регенерации жидкостекольных смесей, когда под влиянием электрофизических воздействий происходит разрушение прочных адгезионных связей и ускорение

растворения силикатных пленок в воде. При этом физические явления, сопровождающие электрический разряд в жидкости или ультразвук (ударные волны, кавитация, акустические потоки и т.д.) могут способствовать механическому разрушению поверхностных пленок и интенсификации процессов их растворения в воде, что значительно повышает эффективность гидравлического метода регенерации песка из отработанных жидкостекольных смесей.

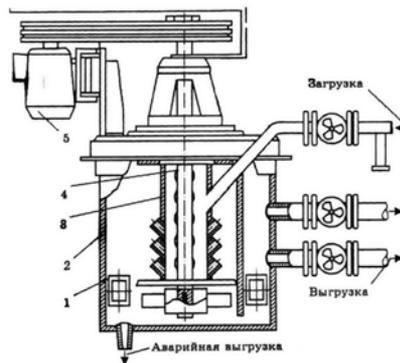


Рис. 11.12 Схема технологического узла ультразвуковой регенерации

В установках ультразвуковой регенерации в отличие от электрогидравлической узел 10 (рис.11.10) заменен боком-мешалкой (рис.11.12), оснащенный четырьмя магнитострикционными преобразователями 1, размещенными по периметру корпуса 2 и создающими ультразвуковые колебания в вводно-песчаной пульпе. Пульпа подается в бак через пустотелый вал 3 с патрубками. Для перемещения пульпы внутри бака в зону действия магнитострикционных преобразователей служит вал 4 с импеллером, получающий враще-

ние от электродвигателя 5.

Материал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	FeO	П.п.п.
Исходный песок ЗКО2Б	94,55	0,07	2,03	0,47	0,38	0,20	1,00	0,80	0,20	0,16
Отработанная смесь (CO ₂ -процесс)	93,84	0,04	2,08	0,51	0,37	0,20	1,01	1,39	0,20	0,22
ЭГ-регенерат (CO ₂ -процесс)	94,77	0,03	2,01	0,40	0,30	0,13	0,93	0,78	0,20	0,33
УЗ-регенерат (CO ₂ -процесс)	94,88	0,03	2,04	0,38	0,26	0,14	0,95	0,73	0,20	0,15
МО-регенерат (CO ₂ -процесс)	94,42	0,03	2,05	0,50	0,37	0,20	1,00	0,85	0,20	0,43
Отработанная смесь (ЖСС процесс)	91,20	0,04	2,33	0,52	2,27	0,47	0,91	1,45	0,25	0,43
ЭГ-регенерат (ЖСС-процесс)	94,30	0,03	2,19	0,45	0,53	0,23	0,87	0,79	0,20	0,28
УЗ-регенерат	94,48	0,03	2,07	0,43	0,42	0,21	0,89	0,79	0,20	0,18

(ЖСС- процесс)										
МО- регенерат (ЖСС- процесс)	94,42	0,03	2,05	0,50	0,37	0,20	1,00	0,85	0,20	0,24

В табл.11.1 представлены сравнительные данные химических составов кварцевых песков, полученных из различных жидкостекольных смесей в результате гидравлической регенерации в оттирочной машине (МО-регенерат), электрогидравлической (ЭГ-регенерат) и ультразвуковой (УЗ-регенерат) регенерации.

Таблица 11.1

Химический состав кварцевых материалов, % масс.

Видно, что регенерированные с помощью ЭГ и УЗ воздействий пески по своему химическому составу приближаются к исходному песку, т.е. при использовании электрофизических методов обработки вводно-песчаных пульт на оптимальных режимах кварцевая основа формовочного песка практически полностью восстанавливается.

Мокрая оттирка отработанных жидкостекольных смесей также приводит к заметному улучшению химического состава регенерируемого песка. Однако в таком регенерате встречаются конгломераты отработанных смесей, не разрушившиеся в процессе оттирки, что свидетельствует о необходимости возможно более полной де-

зинтеграции комьев отработанных смесей при подготовке их к обработке в оттирочной машине. Кроме того, процесс оттирки характеризуется значительными энергозатратами (6-8 кВт·ч на 1 т регенерата), что в 1,5-2,5 раза превышает затраты энергии на ультразвуковую или электрогидравлическую обработку. Регенерат подвергался мокрой классификации и сушке для достижения остаточной влажности 0,25-0,30 % масс. При этом в составах ЖСС использовались регенераты от ЖСС, а в составах смесей, отверждаемых CO₂, - регенераты от аналогичных смесей.

Анализ основных физико-механических свойств жидкостекольных смесей, изготовленных на основе УЗ- или ЭГ-регенератов (табл.11.2), показал, что они практически не уступают аналогичным свойствам смесей на исходных песках, что еще раз подтверждает высокую эффективность электрофизических методов регенерации.

Таблица 11.2

Физико-механические свойства жидкостекольных смесей*

Наполнитель на основе ЗКО2Б	Прочность, МПа		Осыпаемость, %	Газопроницаемость, ед.	Прочность на сжатие после прокатки при 8000С, МПа
	на сжатие	на растяжение			
Песок ЗКО2Б	0,68-	___-	0,7-0,8	430-440	1,5-2,0 2,4-3,0
	0,72 -	___ 0,19- 0,23	0,4-0,5	170-180	
Отработанная	0,40-	___-	1,3-1,4	300-320	0,2-0,5

смесь	0,43 -	$\frac{\quad}{0,08-0,11}$	3,5-4,0	90-110	0,6-0,8
ЭГ-регенерат	0,70-0,75 -	$\frac{\quad}{0,21-0,23}$	0,6-0,8 0,4-0,5	430-450 180-190	1,4-1,7 2,8-3,0
УЗ-регенерат	0,68-0,73 -	$\frac{\quad}{0,21-0,25}$	0,6-0,8 0,4-0,5	420-450 180-190	1,5-1,9 2,8-3,0
МО-регенерат	0,62-0,69 -	$\frac{\quad}{0,18-0,22}$	0,6-0,8 0,4-0,5	420-440 170-190	1,3-1,7 2,2-2,7

* В числителе – свойства ЖСС, в знаменателе – смесей для CO₂-процесса

Следует отметить, что электрофизические методы гидрорегенерации имеют еще большой резерв, так как один из основных «инструментов» регенерации – кавитационные явления можно значительно интенсифицировать. Одним из таких способов насыщения вводно-песчаной пульпы кавитационными пузырьками является совмещение в едином технологическом процессе регенерации энергии электрогидравлических импульсов и ультразвука. В этом случае создается возможность организовать в регенерационном узле дополнительные гидротоки, способствующие соударениям песчинок при перемещении их относительно одна другой, что приводит к повышению эффективности регенерации и позволяет снизить на 20-30% затраты энергии на электроразрядную обработку.

Кавитационное насыщение вводно-песчаной пульпы в процессе ультразвуковой или электрогидравлической регенерации может осуществляться также путем их совмещения с электролизом воды, обеспечиваемым наличием в регенериционном узле встроенных электродов, на которые подается постоянное напряжение, создающее напряженность электрического поля $(5-7) \cdot 10^2$ В/м.

Результаты экспериментов показали, что применение совмещенных электрофизических методов воздействия на вводно-песчаную пульпу позволяет не только снизить общие энергозатраты на осуществление процессарегенерации жидкостекольных смесей, но и увеличить, что очень важно, срок службы изоляции электродов электрогидравлической установки, а также повысить качество регенерата. При этом создается возможность осуществления процесса регенерации не только жидкостекольных, но и песчано-смоляных смесей, в микротрещинах наполнителей которых скапливаются, как правило, термообработанные и закоксованные остатки смоляных связующих материалов и катализаторов их отверждения, которые с помощью термических методов регенерации недостаточно хорошо удаляются с поверхности зерен наполнителя.

Сложность составов стержневых и формовочных смесей, применяемых в литейном производстве, и недостаточная эффективность описанных методов заставляет применять системы комбинированной регенерации. Например, примеси бентонита в песчано-смоляных смесях не позволяют в полной мере использовать продукты терморегенерации. Поэтому в подобных случаях целесооб-

разно вначале производить отмывку глины, а затем прокалку смесей с целью удаления остатков органического связующего. Промывка улучшает зерновой состав регенерата, но требует дополнительных затрат энергии на сушку регенерированного песка.

В последние годы в Японии проводятся работы по регенерации жидкостекольных смесей химическим способом. Поверхностные пленки удаляются в процессе их отмывки в растворах щелочей, совмещенной с механическим и термическим воздействием на зерна песка, с одновременной обработкой ультразвуком. Кроме того, японские специалисты предлагают совмещать механическую мокрую регенерацию с обработкой в растворах серной или соляной кислот, а также механическую с предварительным или последующим обжигом.

Комбинированные методы позволяют восстанавливать пески из отработанных смесей любых составов, однако требуют дополнительного оборудования и увеличения энергозатрат.

Говоря о регенерации формовочных песков, следует иметь в виду тот факт, что регенерат практически всегда по своему химическому составу и поверхностным свойствам уступает чистому кварцевому песку. Этот факт необходимо учитывать при использовании регенерата в составах тех или иных смесей. Так, например, практика показывает, что успешно можно использовать регенерат ХТС, если до регенерации смесь отверждалась слабой кислотой, а после регенерации – сильной [10]. И, наоборот, регенерат нельзя использовать в технологическом процессе со слабым катализатором, если до регенерации смесь отверждалась в присутствии сильного.

Нельзя совместно использовать регенераты жидкостекольной и смоляной смесей, так как они содержат несовместимые кислоты и основания. Песок из песчано-смоляных смесей полностью восстановить невозможно, поэтому при применении регенерата для ХТС рекомендуется добавлять 10-20% свежего песка.

Термическая регенерация кварцевого песка минимизирует его расширение, при этом улучшаются его технологические свойства в последующем цикле. Применение такого песка позволяет уменьшить расход связующего материала и брак форм и стержней по трещинам по сравнению с использованием свежего песка. При изготовлении оболочковых форм термически регенерированный песок может приравняться к свежему, который добавляют до 10% для компенсации потерь.

При использовании регенерата в том же технологическом процессе, из смеси которого получен регенерат, имеет место улучшение свойств смеси по сравнению со свежим песком. В частности, это выражается в повышении прочностных свойств, а следовательно, в возможности уменьшения расхода связующих. По-видимому, объяснить это явление можно двумя причинами: процессом активации поверхности зерен песка при его регенерации и примазками непрореагировавшей части связующего материала, не удаленной при регенерации.

Исходя из литературных данных, Г.Энгельсом выполнена ориентировочная оценка технической возможности способов регенерации, т.е. применимости того или иного метода к различным смесям в зависимости от вида связующего материала (табл.11.3).

Таблица 11.3

Степень пригодности методов регенерации для различных связующих

Связующие	Регенерация						
	механическая	гидравлическая	термическая	механико-гидравлическая	термомеханическая	гидротермическая	гидротермомеханическая
Глина	УП	П	Н	ХП	П	П	ХП
Цемент	П	П	Н	ХП	УП	УП	ХП
Жидкое стекло	УП	П	Н	ХП	П	П	ХП
Водорастворимые жидкие	Н	П	УП	ХП	П	ХП	ХП
Эмульсии и суспензии	Н	УП	П	П	П	ХП	ХП
Затвердевающие масла	Н	Н	П	Н	ХП	П	ХП
Смолы:	УП	Н	П	УП	ХП	П	ХП
фенольные	П	Н	П	УП	ХП	П	ХП
фурановые							
Примечание. ХП – хорошо пригодны; П – пригодны; УП – условно пригодны; Н – непригодны.							

Кроме технической следует всегда учитывать экономическую и экологическую целесообразность применения процесса регенерации. Если, еще 10-15 лет тому назад дискуссировалась необходи-

мость осуществления процесса регенерации, то в настоящее время, когда стоимость формовочного песка достигает 10-15 у.е. за тонну, а стоимость хранения отработанных смесей в отвалах увеличилась на порядки, с учетом стоимости регенерата не более 5-7 у.е./т, становится совершенно очевидно экономическая выгода использования регенерата в составах смесей. Что же касается экономических аспектов, то не вызывает сомнения тот факт, что уменьшение количества зачастую токсичных отвальных формовочных смесей может только улучшить экологическую ситуацию, как в литейных цехах, так и за их пределами.

12. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ РАБОТЫ ФОРМОВОЧНЫХ И СТЕРЖНЕВЫХ ОТДЕЛЕНИЙ

Одной из главных проблем литейных цехов является высокая степень загазованности как внутри цехов, так и за их пределами. Это связано с химизацией литейного производства, широким внедрением песчано-смоляных смесей и технологий изготовления из них форм и стержней. При производстве 1 т отливок из черных сплавов выделяется до 50 кг пыли, 250 кг оксида углерода, 2 кг оксида серы, 1 кг углеводородов [26]. Установлено, что использование в качестве связующего различных синтетических смол может приводить к превышению концентрации вредных веществ на участках смесеприготовления, заливки и выбивки отливок из форм в 6-20 раз. В связи с этим, рассматривая те или иные связующие материалы, формовочные и стержневые смеси, всегда необходимо учитывать их экологические показатели, т.к. именно они оказывают решающее влияние на вопросы защиты окружающей среды. Кроме того, газотворность связующих и смесей существенным образом влияет на качество отливок, особенно на вероятность образования в них газовых дефектов.

Газовыделения при термодеструкции смесей зависят от природы связующего и катализатора отверждения, соотношения металл-форма, вида сплава отливки и температуры заливки. Количественный и качественный состав выделяющихся из смесей газов необходим, как для экологической оценки смесей, так и для проектирования систем газоочистки.

В табл.12.1 приведен перечень основных вредных веществ, выделяющихся из формовочных и стержневых смесей на различных технологических переделах изготовления отливок. Как видно из представленных данных, на различных участках используется большое многообразие канцерогенных материалов и выделяется гамма газов, отличающихся друг от друга как классом опасности, так и нормами предельно-допустимой концентрации (ПДК) в атмосфере (табл.12.2). В работе [26] наиболее полно проанализированы различные факторы, влияющие на загазованность литейных цехов и установлено, что удельное газовыделение зависит, в первую очередь, от вида связующего материала стержневой смеси и вида технологической операции изготовления отливок (табл.12.3, 12.4, 12.5, 12.6). Как следует из приведенных сравнительных данных (табл.12.3 и 12.5), основная масса газов выделяется при заливке и охлаждении форм из ХТС. При этом абсолютные цифры отличаются на порядки. Аналогичная зависимость наблюдается и при анализе смесей, отверждаемых тепловой сушкой (табл.12.4 и 12.6). Очень важный момент, который необходимо учитывать при анализе экологической ситуации в литейном цехе – это не только количественный, но и качественный состав выделяющихся газов. Так, например, при использовании в качестве связующего фенолсодержащих смол одним из основных токсичных компонентов является фенол и возникает проблема снижения его выделений на всех стадиях технологического процесса. С этой целью в смеси в качестве добавок добавляют химические соединения различных классов. Одни из них – щелочи (30-40%-ный раствор), - блокируя гидроксильную группу

фенола, образуют соли-феноляты. Окислители – перманганит и персульфат калия, диоксид марганца и др. – превращают фенол при неполном окислении в малотоксичные кислоты (малеиновую, глиоксиловую); при полном окислении – в диоксид углерода и воду. Оксиды металлов в различных сочетаниях выполняют роль окислителя и адсорбента. Хлориды металлов образуют с фенолом комплексные соединения; при этом прочность смесей возрастает на 40-45%, что позволяет снизить содержание связующего в смеси примерно в 1,5 раза и сократить выделение токсичных веществ в воздух в 2 раза [14].

К аналогичному результату приводит использование в составах ХТС добавок таких материалов, как $FeCl_3$, CuO , $KMnO_4$, железной руды в количестве не более 1% от массы наполнителя смеси.

Таблица 12.1

Номенклатура основных вредных веществ, выделяющихся из стержневых и формовочных смесей

Связующий материал	Марка смолы	Отвердители и катализаторы	Вредные вещества на различных участках		
			Изготовление стержней и форм	Заливка и выбивка форм	Термическая регенерация песков
Карбамидо-формальдегидный	КфЖ М2 М3 КФ-МТ	Щавелевая кислота, фосфорная кислота	Метанол, формальдегид	Цианиды, аммиак, метиламины, ацетонитрил, фосфины,	Цианиды, ацетонитрил, оксиды углерода, оксиды азота, аммиак

				формальдегид, метанол, оксиды углерода	
Фенолформальдегидный	ОФ-1 СФ-3056 СФЖ-305 СФ3042 СФ480 Феноло-спирт	Бензосульфо-кислота, уротропин, стеариты	Метанол, фенолформальдегид	Фенол, бензол, крезоты, ксиленолы, толуол, ксилол, аммиак, оксиды углерода, сероводород, оксиды серы, формальдегид, метанол	Фенол, толуол, крезолы, оксиды углерода
Карбамидоформальдегиднофурановый	КФ-90 КФ-40 БС-40 Фуритол-174 Фуритол-80	H_3PO_4 , CuCl_2 , бензолсульфо-кислота	Метанол, формальдегид, фуриловый спирт, фурфурол	Фуран, метилфуран, фенол, бензол, толуол, крезолы, аммиак, метиламины, цианиды, оксиды углерода, метанол	Фенол, фуран, бензол, оксиды углерода, оксиды азота
Фенолофурановый	ФФ1Ф, ФФ-1СМ	H_3PO_4 , бензосульфо-кислота	—”—	—”—	—”—
Жидкостекольный	Жидкое стекло	CO_2 , амины, алкилацетаты, ФХШ, уголь, сла-	Амины	Оксиды углерода, бензол, фенол, толу-	-

		ны, ДС-РАС		ол, крезолы	
Природный	СДБ, растительные масла, смолы	Хромовый ангидрид, персульфаты, окислители	CrO3	Оксиды серы, сероводород, альдегиды, оксиды углерода, фенол	Оксиды серы, оксиды углерода, бензол, фенол
Фосфатный	Оксиды железа, магния, хрома	Фосфорная кислота		Фосфорная кислота	-
Бентонитовый	Глина, цемент, бентонит	Вода, мазут, минеральные масла		Углеводороды, оксиды углерода, бензол, фенол	-

Таблица 12.2

Токсикологическая характеристика вредных веществ

Вещество	Технологическая характеристика	Класс опасности	ПДК, мг/м ³
1	2	3	4
Альдегиды	Наркотики. Оказывают раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей	-	-
Амины	Оказывают раздражающее действие на центральную нервную систему. Вызывают заболевание кожи	2	1,0
Акролеин	Сильно раздражает слизистые оболочки. Обладает некоторым общим токсическим действием. Наркотическое действие слабое.	2	0,2
Аммиак	Раздражающий газ, в высоких концентрациях возбуждает нервную систему и вызывает судороги	4	20
Бензол	Высокая концентрация паров бензола оказывает действие на центральную нервную систему (наркотическое и отчасти судорожное действие), хро-	2	5

	ническое отравление может привести к смерти		
Крезолы	Оказывает раздражающее и прижигающее действие на кожу. Вызывают иногда раздражение слизистых оболочек, конъюнктивит	2	0,5
Ксилол	Наркотик. Оказывает раздражающее действие на нервную систему. При длительном воздействии раздражает кровотворные органы	3	50
Ксиленолы	То же	-	-
Метилловый спирт	Сильный, преимущественно нервный и сосудистый яд с резко выраженным кумулятивным действием. Пары сильно раздражают слизистые оболочки дыхательных путей и глаз	3	5
Метиламин	Раздражающее действие оказывает на дыхательные пути, печень, почки	2	1
Метилфуран	Пары раздражают слизистые оболочки, вызывают угнетение центральной нервной системы и дистрофическое изменение в печени	2	1
Оксиды азота	Оказывают действие на артерии, вызывают расширение сосудов и снижение кровяного давления; поражают альвеолярную ткань, что приводит к отеку легких	2	5
Оксид серы (1У)	Сильно раздражает дыхательные пути. Оказывает общее действие, нарушая обменные и ферментные процессы	3	10
Оксид углерода	Вызывает удушье. Оказывает непосредственное токсическое действие на клетки, нарушая тканевое дыхание и уменьшая потребление тканями кислорода	4	20
Сероводород	Сильный нервный яд, раздражающе действует на дыхательные пути и глаза	3	3
Толуол	В высоких концентрациях пары толуола действуют наркотически. Оказывает раздражающее действие на нервную систему и кровотворные органы	3	50
Фенол	Сильный нервный яд, обладает общетоксическим и местным действием. Способен всасываться через кожу	2	0,3

Формальдегид	Раздражающий газ, обладающий также и общей ядовитостью, оказывает раздражающее действие на кожу и слизистые оболочки	2	0,5
Фосфористый водород (фосфин)	Яд, действующий преимущественно на нервную систему и нарушающий обмен веществ, влияет также на кровеносные сосуды, органы дыхания, печень, почки	2	0,5
Фуран	При вдыхании паров наблюдается падение кровяного давления, паралич дыхания, судороги. При длительном воздействии паров развиваются дистрофические изменения в печени	2	0,5
Фурфуриловый спирт	Оказывает угнетающее действие на центральную нервную систему, угнетает дыхание, снижает температуру тела, вызывает головокружение, тошноту	2	0,5
Фурфурол	Нервный яд, вызывающий паралич. Оказывает слабое раздражающее действие на слизистые оболочки	3	10
Хром (У1)	Вызывает местно раздражающее действие на кожу и слизистые оболочки. Поражает почки, печень, сердечно-сосудистую систему	2	0,01
Цианистый водород	Вызывает тканевое удушье вследствие образования соединения CN с одним из внутренних клеточных дыхательных ферментов	2	0,3

Таблица 12.3

Удельное газовыделение при изготовлении стержней и форм из ХТС

Связующие*1	При заполнении ящиков, мг/(кг·ч)					При отверждении, мг/(дм ² ·ч)				
	Формальдегид	Метанол	Фенол	Фурфурол	Приведенное	Формальдегид	Метанол	Фенол	Фурфурол	Приведенное

Карбамидные*2	0,66	124,2	-	-	13,1	0,09	20,7	-	-	2,2
М-3	1,20	104,7	-	-	10,6	0,15	16,1	-	-	1,8
ВК-1										
Карбамидофурановые:	2,90	280,8	-	0,72	31,0	0,30	43,6	-	0,09	4,7
КФ-90	3,0	186,0	-	0,45	21,7	0,30	21,8	-	0,04	2,5
БС-40	7,60	88,2	0,30	2,00	17,0	1,0	13,1	0,0	0,20	2,4
«Фуритол-107»	0,30	128,4	-	0,09	13,4	0,03	16,8	5	0,01	1,7
КФ-МТ(с фуриловым спиртом)	0,20	108,0	-	0,50	11,1	0,03	16,6	-	0,03	1,7
КФ-Ж (с фуриловым спиртом)										
фенолформальдегидные:	4,90	11,7	1,30	-	9,2	0,08	2,0	0,20	-	1,5
ОФ-1	2,00	41,4	2,10	-	11,1	0,30	6,2	0,30	-	1,5
СФ-3042										
фенолформальдегидные:	1,10	25,2	0,50	-	4,5	0,10	2,9	0,01	-	0,6
«Фуритол-68»	0,80	0,8	-	4,00	11,0	0,09	0,1	-	0,50	1,3
фурановые ПФС										
карбамидофенолформальдегидные	12,0	148,8	0,96	-	28,5	2,23	25,2	0,11	-	5,0
КФФ-Л										

*1 – В качестве катализатора для всех карбамидных смол и КФФ-Л использовалась ортофосфорная кислота. Для всех фенольных – бензолсульфокислота;

*2 – Содержание связующего в смеси 3 мас. ч. на 100 мас. ч. песка, во всех остальных смесях – не более 2 мас. ч.

Таблица 12.4

Газовыделение Q*1 (мг/кг) и условная токсичность Т при
тепловом отверждении смесей (2400 С)

Связующие*1		Формальдегид	Фурфурол	Акролеин	Метанол	Фуриловый спирт	Т при отверждении смеси
Марка	Содержание в смеси, %						
КО	2,0	7,8/1,2	0,7/0,10	27,0/0,5	7/0,7	-	152,1
КО+ЛСТ	2,0+3,0	20,9/2,9	6,1/0,50	27,7/2,0	123/19,0	-	205,5
УСК-1	2,0	7,1/0,6	0,6/0,4	25,0/0,9	4/0,7	-	140,1
УСК-1+ЛСТ	2,0+3,0	16,0/2,7	6,5/0,30	24,0/0,8	100/15,2	-	172,7
СКТ-11	2,0	12,4/2,4	2,3/0,20	20,6/0,7	3,2/0,5	115/2,6	358,6
СКТ-1М+ЛСТ	2,0+3,0	31,7/4,1	4,5/1,10	25,6/1,3	108/0,5	89/11,7	391/4
ЛСТ	5,0	7,0/1,7	5,9/0,50	-	100/22,6	-	34/6

Примечание. *1. В числителе – при отверждении смеси, а в знаменателе – при охлаждении смеси.

Таблица 12.5

Удельное газовыделение, мг(кг·ч), при заливке и охлаждении форм из ХТС

Связующие*1	Оксид углерода	Метанол	Фенол	Бензол	Формальдегид	Фурфурол	Аммиак	Цианиды	Приведенное (в пересч. из СО)
Карбамид-	45,6	72,3	-	-	46,3	-	383,0	107,9	9800

ные*2 М-3 ВК-1	61,6	41,7	-	-	39,4	-	205,8	75,5	7000
Карба- мидофу- рановые:	587,1	12,1	-	-	-	0,2	190,1	56,2	4600
КФ-90	146,1	20,9	-	-	0,1	0,1	815,3	84,5	6700
БС-40	225,0	6,6	39,5	0,6	-	1,1	776,4	52,9	7200
«Фури- тол-107»	456,0	7,2	-	-	-	2,0	1002,2	124,3	1060 0
КФ-МТ (с фури- ловым спиртом)	426,0	1,4	-	-	-	2,1	832,6	139,5	1080 0
КФ-Ж (с фурило- вым спиртом)									
Фенол- фор- мальде- гидные:	551,2	5,5	389,7	418,3	-	-	-	-	2820
ОФ-1	498,6	15,8	222,5	419,4	-	-	-	-	0
СФ-3042									1710 0
Фенол- фор- мальде- гидные:	1754,9	22,1	38,4	278,1	1,5	1,1	-	-	5700
«Фури- тол-68»	173,9	5,4	-	538,6	-	0,9	-	-	2400
Фурано- вые: ПФС									
Карба- мидофе- нолфор- мальде- гидные	461,8	192,4	66,0	15,8	-	-	629,2	698,0	2670 0

КФФ-Л									
-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--

*1 В качестве катализатора для всех карбамидных смол и КФФ-Л использовали ортофосфорную кислоту; для всех фенольных – бензосульфокислоту.

*2 Содержание связующего в смеси 3 мас.ч на 100 ч. песка, во всех остальных смесях – не более 2 мас.ч.

Таблица 12.6

Газовыделение Q*1 (мг/кг) и условная токсичность Т смесей теплового отверждения при термодеструкции

Связующие*1		Оксид уг- лерода	Метан	Т
Марка	Содержание в смеси, %			
КО	2,0	8820	1635	446,4
КО+ЛСТ	2,0+3,0	9810	1796	496,4
УСК-1	2,0	8305	242	416,0
УСК-1+ЛСТ	2,0+3,0	16560	1795	833,7
СКТ-11	2,0	4060	790	205,5
СКТ- 11+ЛСТ	2,0+3,0	5100	1280	259,3
ЛСТ	5,0	5276	520	265,5

*1 Температура отверждения 240 0С, температура деструкции 1000 0С.

Одним из важнейших путей снижения токсичности смесей является уменьшение содержания связующего путем повышения прочности смеси. Эта проблема решается с помощью силанизации смолы; ее содержание в ХТС может быть снижено до 1-1,5%, для

фенолформальдегидофурановых смол – феноксипропилтриэтоксисилан (продукт 11-223); для карбамидоформальдегидофурановых смол – силан АГМ-9.

Расход связующего зависит также от качества используемых песков. Особое значение имеет содержание в песке щелочных оксидов, глины, пылевидных фракций и влаги. Применение некондиционных песков ведет к увеличению расхода смолы и катализатора в 1,5-2 раза. Снижение содержания в песках мелких фракций с 0,5 до 0,3% позволяет сократить количество связующего на 20-30%. При получении лакированных смесей «горячим способом» рекомендуется применение кислотной обработки песка. Такая обработка способствует смыванию с песчинок оболочки из примесей и позволяет снизить расход связующего на 20-30%. Наиболее эффективным средством снижения газовыделения из песчано-смоляных смесей, позволяющим зачастую и улучшить их технологические свойства, является все таки не связывание выделяющихся токсичных газов, а предотвращение причин их образования, т.е. создания таких связующих систем, которые не выделяли бы вредные для здоровья человека и окружающей среды вещества. Примером тому являются новые разработанные за рубежом и пока не нашедшие широкого применения технологии изготовления форм и стержней замораживанием, а также их специальных солевых практически не токсичных смесей.

Вместе с тем, учитывая весьма широкое применение песчано-смоляных смесей, актуальным вопросом, связанным с защитой окружающей среды, является нейтрализация и обезвреживание ток-

сичных газообразных веществ (фенола, формальдегида, метанола, фурфурола и др.). Для этих целей применяются следующие методы очистки: физические (дожигание и каталитическое окисление), химические (абсорбционные), физико-химические (адсорбционные), физиологические (дезодорация), биологические. Каждый метод имеет свои особенности, преимущества и недостатки [27].

Из физических методов очистки наиболее эффективным является глубокое каталитическое окисление, применяемое при сложном составе газовой смеси. Сущность метода заключается в хемосорбционном улавливании и каталитическом окислении органических веществ (фенола, формальдегида, метанола и др.) при температуре 200-345 °С до воды и оксида углерода. В качестве катализаторов используются оксиды металлов переменной валентности – меди, хрома, кобальта, марганца, никеля, железа. Технологическая схема процесса достаточно проста, оборудование несложное, что обуславливает легкость обслуживания. Однако процесс этот энергоемок. При каталитическом окислении необходима тщательная очистка газа от пыли, которая снижает активность катализатора.

Традиционными методами очистки газовых выбросов от фенола и формальдегида являются абсорбционные и адсорбционные методы. При этом в качестве абсорбентов чаще всего используют водные растворы едкого натра, смеси серной и фосфорной кислот, растворы, содержащие уротропин. Преимущество указанного метода в возможности очистки большого количества газов, осуществлении непрерывного технологического процесса. Мокрая очистка позволяет очищать воздух как от химически вредных веществ,

так и от пыли, что невозможно при использовании более эффективного каталитического способа. Недостатком метода является образование сточных вод. Степень очистки абсорбционным методом обусловлено специфическим действием абсорбента.

Совершенствование абсорбционного метода очистки привело к созданию комбинированного метода, заключающегося в хемосорбции с последующим окислением. На первой стадии процесса абсорбент (раствор серной кислоты или едкого натра и озона) поглощает основную часть вредных примесей, на второй стадии окислитель – раствор перманганата калия или серной кислоты и озона – окисляет оставшуюся часть примесей.

Широкое распространение получил адсорбционный метод очистки газовых выбросов от вредных веществ. Его применение исключает образование сточных вод, не требует значительных энергозатрат, позволяет относительно малым количеством сорбента обрабатывать большие объемы газа. Основными адсорбентами являются активированный уголь, оксиды алюминия и марганца, молекулярные ситацеолиты, силикагель. Известны адсорбенты на основе активированного угля, пропитанного соединениями металлов, карбонатами меди и калия, нитратом хрома фторидами калия и натрия. Высокий адсорбционной способностью по отношению к фенолу и формальдегиду обладает пиролюзит. Недостаток метода – быстрое загрязнение и трудность регенерации адсорбентов, их низкая избирательность.

Применение традиционных абсорбционных и адсорбционных методов ограничено сложным составом и переменной концен-

трацией вредных примесей в газовых выбросах литейных цехов.

Для очистки воздуха от дурнопахнущих веществ (сероводорода, меркаптанов, аммиака, аминов, альдегидов и кетонов) может быть использован метод дезодорации. При распылении небольших количеств душистых эмульсий активные вещества, входящие в их состав, соприкасаются с дурнопахнущими примесями и нейтрализуют их, либо конденсируют и осаждают. В качестве дезодорантов используют душистые эмульсии, озон и 0,5-10%-ный раствор перекиси водорода, щелочной раствор окиси хлора. В последние годы все более широкое применение получают биологические способы очистки воздуха от вредных примесей. Они основаны на обработке отходящих газов водой с последующей биологической очисткой особой популяцией микробов.

Широкая химизация литейного производства привела к тому, что необходимо постоянно применять меры по улучшению экологической ситуации не только внутри литейного цеха, но и за его пределами, в частности, в местах складирования отработанных формовочных и стержневых смесей, а также при эксплуатации оборотной воды в системах гидрогенерации. В обработанных, особенно, песчано-глинистых смесях содержатся остатки фенола, карбоновых кислот, формальдегида. При этом фенолы, хорошо растворяясь в воде, при неправильном хранении отвалных стержневых смесей, способны проникать в артезианские источники и водоемы, что может сделать эти водные ресурсы непригодными для использования.

По своему составу и степени воздействия на окружающую

среду отработанные формовочные и стержневые смеси подразделяются на три категории опасности:

I - практически инертные; это смеси, содержащие в качестве связующего глину, бентонит, цемент;

II - отходы, содержащие биохимически окисляемые вещества; это смеси после заливки, связующим в которых являются синтетические и природные композиции;

III - отходы, содержащие слаботоксичные, малорастворимые в воде вещества; это жидкостекольные смеси, неотожженные песчано-смоляные смеси, смеси, отверждаемые соединениями цветных и тяжелых металлов.

При отдельном складировании или захоронении полигоны отработанных смесей, следует располагать в обособленных, свободных от застройки местах, которые допускают осуществление мероприятий, исключающих возможность загрязнения населенных пунктов, зон массивного отдыха и источников водопользования, а также объектов рыбохозяйственного назначения. Полигоны следует размещать на участках со слабо фильтрующими грунтами (глина, сулинок, сланцы). Сточные воды литейных цехов, в первую очередь, участков гидроочистки, электрогидровывивки, гидрорегенерации песков могут содержать некоторое количество фенола, формальдегида и других вредных веществ. Такие воды перед сбросом в водоемы должны подвергаться биологической или другим видам очистки. Содержание вредных веществ в сточных водах после очистки перед сбросом их в водоемы не должно превышать предельно допустимых концентраций в воде водоемов.

Сточные воды с повышенной кислотностью необходимо предварительно нейтрализовать до $\text{pH} = 6-8$.

Наиболее радикальными мерами по снижению экологической опасности отходов литейного производства являются:

- использование смесей либо не содержащих, либо включающих минимальное количество токсичных компонентов;
- широкое использование систем регенерации формовочных песков с целью их многократного применения в составах формовочных и стержневых смесей;
- вторичное использование отработанных формовочных и стержневых смесей в составах для изготовления кирпичей, тротуарных плиток, строительных материалов и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петриченко А.М. Книга о литье. – Киев: Техніка. 1972. – 277 с.
2. Бартон Р., Кэвендши Р., Ледерер Б. Атлас чудес света. – М.: БММ АО. 1995. – 240 с.
3. Рубцов Н.Н. История литейного производства в СССР. – М.: Машгиз, 1962. – 287 с.
4. Бех Н.И., Васильев В.А., Гини Э.И., Петриченко А.М. Мир художественного литья: История технологии. – М.: Metallurg, 1997. – 272 с.
5. Бречко А.А., Великанов Г.Ф. Формовочные и стержневые смеси с заданными свойствами. – Л.: Машиностроение, Ленинградское отд-ние, 1982. – 216 с.
6. Берг П.П. Формовочные материалы. – М.: Машгиз, 1963. – 408 с.
7. Кукуй Д.М., Скворцов В.А., Эктова В.Н. Теория и технология литейного производства. – Минск: Дизайн ПРО, 2000. – 416 с.
8. Чуркин Б.С., Гофман Э.Б., Майзель С.Г. и др. Технология литейного производства. - Екатеринбург: Изд-во Урал.гос.проф.-пед. Ун-та, 2000. – 662 с.
9. Жуковский С.С. Прочность литейной формы. – М.: Машиностроение, 1989. – 288 с.
10. Гуляев Б.Б., Корнюшкин О.А. Кузин А.В. Формовочные процессы. – Л.: Машиностроение. Ленингр. отд.-ние, 1987. – 264 с.
11. Петриченко А.М., Померанец А.А., Парфенова В.В. Термостойкость литейных форм. – М.: Машиностроение, 1982. – 232 с.

12. Цибрик А.Н. Физико-химические процессы в контактной зоне металл-форма. – Киев: Наукова думка, 1977. – 211 с.
13. Кузьмин Н.Н., Кирюхина Т.Н., Болдин А.Н., Яковлев А.И., Поддубный А.Н. Формовочные песчано-глинистые смеси. – Брянск: БГТУ, 2003. – 183 с.
14. Формовочные материалы и технология литейного производства: Справочник/ Под общ. ред. С.С.Жуковского. – М.: Машиностроение, 1993. – 432 с.
15. Наседкин В.В., Кваша Ф.С., Стаханов В.В. Bentonit в промышленности России. - Москва: ГЕОС, 2001. – 136 с.
16. J.L.Lewandowski. Tworzywa na formy odlewnicze. – Krakow: Akapit, 1977. – 598 p.
17. Жуковский С.С., Лясс А.М. Формы и стержни из холоднотвердеющих смесей. – М.: Машиностроение, 1978. – 224 с.
18. Сварика А.А. Покрытия литейных форм. – М.: Машиностроение, 1977. – 216 с.
19. Валисовский И.В. Пригар на отливках. – М.: Машиностроение, 1983. – 192 с.
20. Дорошенко С.П. Получение отливок без пригара в песчаных формах. – М.: Машиностроение, 1978. – 208 с.
21. Давыдов Н.И. Противопригарные покрытия для песчаных стержней и форм // Литейщик России. – 2002. - № 4. – с.26.
22. Медведев Я.И., Валисовский И.В. Технологические испытания формовочных материалов. – М.: Машиностроение, 1973. – 309 с.

23. Дорошенко С.П., Вашенко К.И. Наливная формовка. – Киев: Вища школа, 1980. – 176 с.
24. Степанов Ю.А., Семенов В.И. Формовочные материалы. – М.: Машиностроение, 1969. – 158 с.
25. Васин Ю.П., Васина З.М. Формовочные материалы и смеси. – Челябинск: ЧПИ, 1980. – 54 с.
26. Болдин А.Н., Яковлев А.И. , Соляков Д.А. Газовыделение из смесей горячего и холодного отверждения. – М.: Компания Спутник+, 2001. – 89 с.
27. Технический прогресс и условия труда при изготовлении стержней и форм в литейных цехах массового и крупносерийного производства: Обзорная информация. – М.: НИИНавтопром, 1986. – 44 с.

Учебное издание

КУКУЙ Давыд Михайлович
АНДРИАНОВ Николай Викторович

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛИТЕЙНОГО
ПРОИЗВОДСТВА.
ФОРМОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СМЕСИ

Учебное пособие

Редактор Корректор
Компьютерная верстка

Подписано в печать 2004

Формат 60x84 1/16. Бумага типографская № 2.

Печать офсетная. Гарнитура Таймс.

Усл.печ..л. ,. Уч.-изд.л. ,. Тираж . Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
Белорусский национальный технический универси-
тет.

Лицензия № 02330/0056957 от 01.04.2004.

220013, Минск, проспект Ф.Скорины 65.