

**ЛИТЕЙНЫЕ
ФОРМОВОЧНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ**

**Формовочные,
стержневые смеси
и покрытия**

СПРАВОЧНИК

МАШИНОСТРОЕНИЕ

А.Н. Болдин, Н.И. Давыдов, С.С. Жуковский,
Т.Н. Кирюхина, Н.Н. Кузьмин,
С.Д. Тепляков, А.И. Яковлев

ЛИТЕЙНЫЕ ФОРМОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Формовочные,
стержневые смеси
и покрытия**

СПРАВОЧНИК



МОСКВА "МАШИНОСТРОЕНИЕ" 2006

УДК 621.744.3

ББК 34.61

Б79

Рецензенты:

кафедра «Литейные технологии» МГТУ им. Н.Э. Баумана
и д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой «Литейное производство»
МГИУ [Романов Л.М.], д-р техн. наук, проф. Брянского ГТУ
А.Н. Поддубный, председатель Совета начальников цехов
ОАО «Северсталь» В.Л. Крохотин

Болдин А.Н., Давыдов Н.И., Жуковский С.С. и др.

Б79 Литейные формовочные материалы. Формовочные, стержневые смеси и покрытия: Справочник. – М.: Машиностроение, 2006. – 507 с.

ISBN 5-217-03329-0

Приведены физико-химические свойства и составы исходных формовочных материалов – кварцевых песков, глин и бентонитов, систем связующих, компонентов противопригарных покрытий. Рассмотрены технологические свойства смесей и методы их испытаний. Приведены составы стержневых смесей, критерии их выбора, описаны современные технологические процессы изготовления форм и стержней.

Предназначен для инженерно-технических работников литейного производства, а также для студентов вузов, обучающихся по специальности «Машины и технология литейного производства».

УДК 621.744.3

ББК 34.61

ISBN 5-217-03329-0

© А.Н. Болдин, Н.И. Давыдов,
С.С. Жуковский и др., 2006

© Издательство «Машиностроение»,
2006

Перепечатка, все виды копирования и воспроизведения материалов, опубликованных в данной книге, допускаются только с разрешения издательства и со ссылкой на источник информации

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	8
Глава 1. ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТЫЕ СМЕСИ (ПГС) (Т.Н. Кирюхина, А.Н. Болдин, Н.Н. Кузьмин)	10
1.1. Формовочные материалы для ПГС	10
1.1.1. Формовочные пески	10
1.1.1.1. Образование песков	10
1.1.1.2. Химико-минералогический состав	11
1.1.1.3. Свойства песков	13
1.1.1.4. Классификация песков	19
1.1.1.5. Требования к формовочным пескам	22
1.1.1.6. Некварцевые пески	34
1.1.2. Огнеупорные глины	37
1.1.3. Бентонитовые глины	48
1.1.3.1. Строение и свойства	48
1.1.3.2. Активация бентонитовых глин	53
1.1.3.3. Контроль качества бентонитовых глин	61
1.1.3.4. Активная глина и методы ее определения	70
1.1.4. Противоужимные добавки	74
1.1.5. Вода в формовочных смесях	82
1.1.5.1. Механизм взаимодействия воды с компонентами смеси	82
1.1.5.2. Активация воды	89
1.1.6. Оптимизация контроля качества формовочных материалов	91
1.1.7. Получение обогащенного активированного бентонита мокрым способом	99
1.1.7.1. Мокрое обогащение бентонитового сырья	99
1.1.7.2. Мокрая активация бентонита	106
1.2. Составы и свойства песчано-глинистых смесей	111
1.2.1. Смесей для формовки по-сырому	111
1.2.1.1. Бентонитовые суспензии	115
1.2.1.2. Углеродистые добавки	127
1.2.1.3. Составы смесей	131
1.2.2. Требования к ПГС в зависимости от способа уплотнения	140
1.2.3. Смесей для формовки по-сырому	151
1.3. Органобентонитовые формовочные смеси	166

1.4. Механическая активация материалов	173
1.4.1. Некоторые сведения по механохимии	173
1.4.2. Активация порошкообразных материалов	176
1.4.3. Приготовление механоактивированных композиций	181
1.4.4. Активация кварцевого песка	184
1.5. Дезинтеграторная обработка формовочных материалов	186
Глава 2. СВЯЗУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ (С.Д. Тепляков)	195
2.1. Общие положения. Классификационные признаки связующих композиций	195
2.2. Неорганические связующие композиции	200
2.2.1. Связующие композиции на основе жидкого стекла	201
2.2.2. Кислые металлофосфатные связки и материалы, их образующие	217
2.2.3. Гидратационные вяжущие (цементы, гипсы и т.п.)	226
2.2.4. Солекерамические связующие композиции	230
2.3. Органические связующие композиции	238
2.3.1. Органические связующие композиции холодного отверждения под действием жидких катализаторов и отвердителей	239
2.3.1.1. Синтетические смолы кислотного отверждения	239
2.3.1.2. Двухкомпонентные связующие на основе гидроксилсодержащих олигомеров и полиизоцианатов, отверждаемые жидкими аминами	268
2.3.1.3. Щелочные полифеноляты, отверждаемые жидкими сложными эфирами и лактонами	277
2.3.2. Органические связующие композиции холодного отверждения в оснастке при контакте с газовыми реагентами	281
2.3.2.1. Cold-box-amin-процесс	284
2.3.2.2. SO ₂ -процесс	292
2.3.2.3. FREE-RADICAL (FRC)-процесс	296
2.3.2.4. BETA-SET-процесс	297
2.3.2.5. Resol-CO ₂ (Феноху-CO ₂)-процесс	300
2.3.3. Органические связующие композиции, отверждаемые в нагреваемой оснастке	305
2.3.4. Связующие теплового отверждения вне оснастки	317

Глава 3. ПЕСЧАНЫЕ СМЕСИ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ СВЯЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ (С.Д. Тепляков)	324
3.1. Смеси, отверждаемые конвективной сушкой	324
3.2. Смеси, отверждаемые в нагреваемой оснастке	327
3.3. Холоднотвердеющие и самотвердеющие смеси	329
3.3.1. Смеси, отверждаемые в холодной оснастке жидкими и порошкообразными отвердителями или катализаторами	329
3.3.1.1. Холоднотвердеющие смеси (ХТС) с кислотнотверждаемыми смолами	329
3.3.1.2. Самотвердеющие фосфатные смеси	336
3.3.1.3. Жидкие самотвердеющие смеси (ЖСС)	339
3.3.1.4. Пластичные самотвердеющие смеси (ПСС)	342
3.3.1.5. Цементные самотвердеющие смеси (ЦСС)	343
3.3.1.6. Жидкостекольные холоднотвердеющие смеси с жидкими отвердителями	345
3.3.1.7. ХТС по ALPHA-SET-процессу	348
3.3.1.8. ХТС по PEP-SET-процессу	348
3.3.2. Смеси, отверждаемые продувкой газами и аэрозолями	352
Глава 4. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ (С.Д. Тепляков, А.И. Яковлев)	359
4.1. Припылы, разделительные смазки и покрытия для литейной оснастки	359
4.2. Литейные клеи	363
4.3. Замазки	365
4.4. Материалы для исправления дефектов отливок и металлических форм	366
4.5. Прокладочные жгуты	368
4.6. Стержневые фитили	369
4.7. Экзотермические смеси для разогрева металла в литейных прибылях	370
4.8. Теплоизоляционные материалы и смеси	376
4.9. Добавки специального назначения	378
Глава 5. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ (С.Д. Тепляков, С.С. Жуковский)	386
5.1. Методы испытаний исходных материалов	386
5.1.1. Огнеупорные наполнители	386

5.1.1.1. Кварцевые пески формовочные и для стекольной промышленности	386
5.1.1.2. Наполнители повышенной огнеупорности	388
5.1.2. Связующие, отвердители, добавки специально-го назначения	390
5.2. Основная группа испытаний химически твердеющих смесей	390
5.2.1. Отбор пробы химически твердеющей смеси в производственных условиях	390
5.2.2. Приготовление химически твердеющей смеси в лабораторных условиях	390
5.2.3. Изготовление стандартных образцов для проведения прочностных испытаний	391
5.2.4. Определение прочности смесей	393
5.2.5. Определение живучести смесей	395
5.2.6. Определение времени первичного отверждения ХТС или самотвердеющих смесей	397
5.2.7. Испытания на осыпаемость, гигроскопичность, газопроницаемость и газотворность	398
5.3. Основная группа испытаний свойств сырых песчано-бентонитовых смесей (ПБС)	401
5.4. Методы оценки свойств формовочных (стержневых) смесей, применяемые преимущественно в исследовательской практике	404
5.4.1. Оценка хрупкости отвержденных смесей	404
5.4.2. Термостойкость и "горячая" прочность	404
5.4.3. Термические напряжения (σ_t) и трещиностойкость	406
5.4.4. Податливость	410
5.4.5. Остаточная прочность	413
Глава 6. ПРОТИВОПРИГАРНЫЕ ПОКРЫТИЯ (Н.И. Давыдов)	418
6.1. Общие положения	418
6.2. Свойства покрытий и методы испытаний	420
6.2.1. Технологические свойства	420
6.2.2. Защитные свойства при нормальной температуре	430
6.2.3. Защитные свойства при высокотемпературном нагреве	434

6.3. Компоненты покрытий	440
6.3.1. Наполнители	440
6.3.2. Связующие	451
6.3.3. Суспензирующие вещества	457
6.3.4. Растворители	458
6.3.5. Технологические добавки	461
6.4. Составы покрытий	463
6.4.1. Покрытия, твердеющие при тепловой сушке (водные покрытия)	464
6.4.2. Самовысыхающие покрытия	470
6.4.3. Самотвердеющие водные покрытия	471
6.4.4. Пасты, припылы	473
6.5. Приготовление покрытий	473
6.6. Нанесение и сушка покрытий	478
6.6.1. Окраска кистью	479
6.6.2. Окраска распылением	479
6.6.3. Окраска окунанием	480
6.6.4. Окраска методом струйного облива	481
6.6.5. Окраска в электростатическом поле	481
6.6.6. Отверждение покрытий	483
6.7. Некоторые вопросы экономики применения покрытий	484
6.8. Возможные трудности при работе с покрытиями	487
Список литературы к гл. 1	492
Список литературы к гл. 2-4	495
Список литературы к гл. 5	500
Список литературы к гл. 6	506

ПРЕДИСЛОВИЕ

Технология изготовления отливок в разовых формах из песчано-глинистых смесей (ПГС) является доминирующей в литейном производстве.

В качестве наполнителя в этих смесях используются кварцевые пески, а в качестве связующего – огнеупорная глина и бентонит. Широкое применение ПГС обусловлено доступностью и относительной дешевизной исходных компонентов, способностью обеспечить требуемые технологические свойства смесей при многократном их использовании, сочетаемостью с органическими связующими материалами и различными технологическими добавками, отсутствием выделения токсичных веществ при изготовлении, сушке и заливке форм.

Применение ПГС обеспечивает возможность получения широкого спектра наименований отливок из разнообразных сплавов в условиях от единичного до массового производства, а также гибкость и оперативность в подготовке и переориентации производства.

Процесс получения отливок в формах из ПГС постоянно совершенствуется. Эта тенденция нашла отражение в данной книге.

Впервые, применительно к условиям литейного производства, описан метод оптимизации контроля качества формовочных материалов, что в настоящее время является актуальным в связи с освоением системы качества ИСО серии 9000.

Впервые подробно изложена оригинальная безразмольная технология получения обогащенного активированного бентонита, применение которой обеспечивает существенное повышение качества глинистых связующих материалов.

Большое внимание уделено литейным связующим материалам, используемым при изготовлении стержней и безопочных форм; приведена их классификация. Рассмотрены примеры связующих материалов, в том числе разнообразных типов современных синтетических смол и других продуктов органической химии.

Описаны технологические процессы изготовления стержней и форм, в основу которых заложено применение строго определенных систем связующих материалов. Рассмотрены современные технологии, основанные на использовании холоднотвердеющих смесей (от единичного до серийного производства отливок) и смесей, быстро отверждаемых в холодной оснастке при продувке газовыми реагентами (от серийного до

массового производства отливок). Выявлены ведущие тенденции развития современных связующих материалов и базирующихся на их применении технологий.

Рассмотрена широкая группа вспомогательных материалов, используемых при изготовлении форм, стержней, отливок.

В книге отражены основные существующие методики определения технологических свойств формовочных и стержневых смесей, рассмотрены существующие методы испытаний, даны расчетные формулы, описан ряд новых методик, в частности, методика определения текучести для песчано-смоляных смесей.

Приведены общие сведения о противопопригарных покрытиях, подробно рассмотрены их свойства и методы испытаний. Рассмотрены противопопригарные наполнители и некоторые компоненты покрытий, примеры составов покрытий, основы технологии их изготовления и нанесения на литейные формы и стержни. Содержится информация о промышленно выпускаемых покрытиях, в том числе на базе новых разработок. Даны рекомендации, касающиеся области применения покрытий.

Глава 1 написана Т.Н. Кирюхиной, А.Н. Болдыным и Н.Н. Кузьминым.

Главы 2 и 3 написаны С.Д. Тепляковым.

Глава 4 написана С.Д. Тепляковым и А.И. Яковлевым.

Глава 5 написана С.Д. Тепляковым и С.С. Жуковским.

Глава 6 написана Н.И. Давыдовым.

Авторы благодарят рецензентов за внимательное и доброжелательное отношение к книге.

Глава 1

ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТЫЕ СМЕСИ (ПГС)

1.1. ФОРМОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПГС

1.1.1. Формовочные пески

1.1.1.1. Образование песков

Формовочный песок является основным материалом при производстве формовочных и стержневых смесей.

Пески образуются в результате разрушения горных пород, содержащих кварц.

Пески классифицируют по генетическим признакам, т.е. по условиям их образования, которые существенно отражаются на их качестве.

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

Морские пески получают либо в результате разрушения береговых пород, либо – выноса реками.

Пески, полученные в результате разрушения береговых пород, отличаются однородностью и содержат минералы той горной породы, из которой они образовались.

Пески, образованные выносом рек, перемыты и рассортированы; 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 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 пески имеют оди-

наковую зернистость. Типичными представителями аллювиальных песков являются Луховицкие.

Ледниковые пески отличаются переслаиванием мелких и крупных фракций, неоднородностью минерального состава, угловатостью зерен, загрязненностью примесями глины. Встречаются довольно качественные пески, которые используются в качестве формовочных (Струго-Красненское, Репинское и Чапурниковское месторождения).

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, разнородными.

Золовые пески образуются в результате деятельности ветра. Золовые пески состоят преимущественно из кварцевых зерен, но часто содержат зерна полевого шпата, слюды и глинистую примесь.

1.1.1.2. Химико-минералогический состав

Кварц (SiO_2) – основная составляющая часть формовочного песка. Плотность кварца 2650 кг/м^3 , твердость по шкале Мооса равна 7, температура плавления $1713 \text{ }^\circ\text{C}$. В зависимости от наличия той или иной примеси зерна кварца могут иметь различную окраску.

Существует несколько модификаций кварца, различающихся плотностью и строением кристаллической решетки. При нагреве кварц претерпевает следующие модификационные превращения: $\beta\text{-кварц (2650)} \leftrightarrow \leftrightarrow 573 \text{ }^\circ\text{C} \leftrightarrow \alpha\text{-кварц (2530)} \leftrightarrow 870 \text{ }^\circ\text{C} \leftrightarrow \beta\text{-тридимит (2220)} \leftrightarrow 1470 \text{ }^\circ\text{C} \leftrightarrow \leftrightarrow \beta\text{-кристоболит (2190)} \leftrightarrow 1713 \text{ }^\circ\text{C} \leftrightarrow \text{расплав}$ (в скобках указана плотность). Каждое температурное модификационное превращение сопровождается изменением объема. Данные модификационные превращения вызывают изменения физических характеристик кварца, его плотности, коэффициентов линейного и объемного расширения, оптических и других свойств. Изменения плотности и объема сопровождаются возникновением напряжений и трещин в зернах и размельчением зерновой структуры кварца.

Полевые шпаты являются примесями в кварцевых песках. Все полевые шпаты близки по химическому составу и физическим свойствам. Различают калиевые полевые шпаты ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), ортоклаз, микроклин и натрово-известковые от альбита ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) до анортита ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Твердость полевых шпатов 6–6,5, плотность (т/м^3): ортоклаза 2,54, альбита 2,61, анортита 2,76; температура плавления ($^\circ\text{C}$) соответственно: 1170, 1100–1250 и 1500–1550.

Слюда присутствует в песках в виде блестящих темных или серебристых чешуек. Наиболее распространены слюды: 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/м³, температура плавления 1150...1400 °С.

Полевые шпаты и слюды 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. Полевошпатовые пески распространены в Ленинградской области, Закавказье и Сибири.

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

Характеристика соединений железа приведена в табл. 1.1.

1.1. Характеристика соединений железа, содержащихся в песках

Минерал	Химическая формула	Твердость по шкале Мооса	Плотность, кг/м ³	Примечание
Гематит (красный железняк)	Fe ₂ O ₃	5,5...6,5	5000...5300	Температура плавления 1560 °С
Магнетит (магнитный железняк)	FeO–Fe ₂ O ₃	5,5...6,5	4900...5200	Температура плавления 1540 °С
Ильменит	FeO–TiO ₂	5...6	4720	Перед паяльной трубкой не плавится
Гетит	FeO–ОН	4,5...5,5	4000...4400	Перед паяльной трубкой не плавятся; начало выделения воды – при 250 °С
Лимонит	2Fe ₂ O ₃ –3H ₂ O	1...4	3300...4000	
Пирит	FeS ₂	6...6,5	4900...5200	Разлагается при 575 °С

1.2. 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	2600...2800	885
Магнезит	MgCO ₃	4...4,5	2900...3100	525
Доломит	CaCO ₃ –MgCO ₃	3,5...4	1800...2900	700...750 900...950
Сидерит	FeCO ₃	3,5...4,5	3700...3900	500...600

Пирит (FeS₂) является наиболее вредной примесью в песках, приводящей к образованию пригара на отливках, присутствует в некоторых песках на Урале и Закавказье.

Характеристика карбонатов представлена в табл. 1.2. Карбонаты, разлагаясь при значительно более низких температурах, чем температура заливаемого металла, выделяют углекислый газ, что может привести к образованию газовых раковин.

Из других примесей следует отметить глауконит – водный алюмосиликат железа и магнезия. 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.

1.1.1.3. Свойства песков

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

Зерновую фракцию песка размером менее 0,02 мм независимо от химического состава называют *глинистой составляющей*. Совокупность частиц прочих фракций называют *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 называют *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 %-ного 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 воды столько, 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 с помощью сифона из банки. 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. 1.3.)

1.3. Количество зерен песка (%) различной формы

Диаметр зерен, мм	Форма зерен песка		
	округлая	полукруглая	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 его царапанию по шкале Мооса, состоящей из десяти минералов, из которых каждый последующий минерал тверже предыдущего:

Тальк.....	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.

Вода, не входящая в состав минералов, располагается на поверхности зерен и в промежутках между ними. Она образует несколько слоев. Мономолекулярный слой воды непосредственно прилегает к поверхности частиц и является *прочносвязанной* водой. За мономолекулярным слоем располагается слой адсорбированной воды, состоящий из многих рядов молекул. Эту воду называют *рыхлосвязанной*. Вместе два эти слоя воды представляют собой гигроскопическую воду. При поглощении песком этой воды выделяется теплота, которую называют теплотой смачивания, выражается она в джоулях на 100 г сухого песка. Кроме того, во влажном песке имеется пленочная вода, которая так же, как и гигроскопическая вода, не передвигается под действием силы тяжести. Удерживается пленочная вода силами молекулярного притяжения к поверхности частиц.

После удаления воды из песка в нем остается гигроскопическая и пленочная вода, количество которой в процентах характеризует *водопоглощающую способность* песка. Водопоглощающая способность зависит, главным образом, от размеров и удельной поверхности зерен песка, например, для крупного песка она составляет 1,57 %, для мелкого – 2,73 %, для пыли – 4,75 %.

Капиллярная вода располагается в порах песка и удерживается молекулярными силами, но более слабыми, чем у гигроскопической или пленочной воды. Капиллярная вода может передвигаться в любом направле-

нии, в том числе вверх (против действия силы тяжести), однако высота подъема этой воды ограничивается максимальной растягивающей силой мениска капилляра.

Количество капиллярной воды может составлять, например, в мелкозернистом песке 14...16%.

Свободная вода заполняет большие промежутки и крупные поры в песке и может вытекать из него под действием силы тяжести.

Вода, входящая в состав минералов, разделяется на гидратную (конституционная и кристаллизационная) и цеолитную; они различаются прочностью связи.

Конституционная вода входит в состав водных оксидов железа, слюд, глин и др. Соотношение конституционной воды с другими составляющими является постоянным для каждого минерала. Эта вода выделяется при определенной температуре, после чего в минерале происходят необратимые физико-химические изменения.

Кристаллизационная вода менее прочно связана с кристаллической решеткой минерала, выделяется при более низких температурах, иногда в несколько этапов; при этом в минерале не происходит необратимых изменений и он может быть восстановлен при увлажнении. Например, гипс при 200 °С теряет воду, превращаясь в ангидрид (CaSO_4), однако при увлажнении происходит обратное превращение в гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Цеолитная вода входит в структуру молекулы минерала, но не участвует в строении его кристаллической решетки. При нагревании она выделяется постепенно (без эндотермических остановок на кривой). Минерал, из которого удалена цеолитная вода, при помещении в атмосферу водяного пара поглощает воду.

Влажность формовочных песков характеризуется содержанием в них механически примешанной воды и гигроскопической влаги; выражается в процентах. Влажность формовочных песков 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 мин сушки, а последующие – 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 7 или ниже 7; и то и другое оказывает отрицательное влияние на стабильность процесса формирования прочности химически твердеющих смесей.

Концентрацию водородных ионов определяют по ГОСТ 23409.22–78 с помощью рН-метра. Навеску песка массой 20 г помещают в стаканчик, наливают 100 cm^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 cm^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 фиксана (раствор NaOH) требуется добавить при титровании до полной нейтрализации вытяжки.

В 50 г песка вводят 50 cm^3 дистиллированной воды и 50 cm^3 0,1 н. раствора соляной кислоты, взбалтывают в течение 5 мин и титруют водную вытяжку 0,1 н. раствором едкого натра по метилоранжу. Пригодным в отношении условий отверждения смеси является наполнитель, титр которого (показатель чистоты) составляет 35...45 cm^3 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 песка; 42,5 для цирконового песка; 41,3 для дистенсиллиманитового песка; 40,4 для рутилового песка; 9,0 для хромитового песка; 0 для магнетитохромитового песка.

Пористость песка – отношение объема пустот ко всему объему песка. Пористость зависит от формы частиц и их взаимного расположения (табл. 1.4).

1.4. Пористость зерен песка (%) различной формы

Диаметр зерен, 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.

Газопроницаемость формовочных песков определяют при естественной или оптимальной влажности по ГОСТ 23409.6–78.

Образцы песка с естественной влажностью готовят на лабораторном копре в неразъемной стандартной металлической гильзе при уплотнении тремя ударами груза копра. 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 по ГОСТ

4069–69 с помощью стандартных керамических пироскопов. Для формовочных песков главным фактором, определяющим огнеупорность, является минералогический состав. Основой формовочных песков является кварц, температура плавления которого 1713 °С. Примеси других материалов понижают огнеупорность кварца. Например, композиция из 5,5 % Al_2O_3 и 94,5 % SiO_2 образует эвтектику при 1545 °С, а при наличии третьего оксида и их соотношении $2FeO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ эвтектика образуется уже при 1140 °С. В зависимости от чистоты кварцевых песков их огнеупорность составляет 1500...1770 °С.

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

1.1.1.4. Классификация песков

Формовочные пески на основе кварца в соответствии с ГОСТ 2138–91 в зависимости от массовой доли глинистой составляющей (частиц глинистых материалов и обломков зерен кварца и других минералов размером менее 0,02 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 приведены в табл. 1.5–1.8

1.5. Классификация кварцевых песков по содержанию глины

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

1.6. Классификация по содержанию кварца

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

1.7. Классификация песков по коэффициенту однородности

Группа	Коэффициент однородности, %
О ₁	Св. 80,0
О ₂	70,0...80,0
О ₃	60,0...70,0
О ₄	50,0...60,0
О ₅	До 50,0

1.8. Классификация по среднему размеру зерна

Группа	Средний размер зерна, мм
01	До 0,14
016	0,14...0,18
02	0,19...0,23
025	0,24...0,28
03	Св. 0,28

Тощие пески содержат от 2,0 до 12,0 % глинистой составляющей. Группы тощих песков приведены в табл. 1.7–1.10.

1.9. Классификация песков по содержанию глины

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

1.10. Классификация песков по содержанию кварца

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

Жирные пески содержат от 12,0 до 50,0 % глинистой составляющей. Группы жирных песков приведены в табл. 1.8 и 1.11.

1.11. Группы жирных песков

Группа	Предел прочности при сжатии во влажном состоянии, МПа
Ж ₁	Св. 0,08
Ж ₂	0,05...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. $2K_2O \cdot 0,02$ – 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 70,0 % 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 мм.

1.1.1.5. 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. 1.12–1.15

1.12. Требования по содержанию влаги

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

1.13. Требования по показателю рН

Группа	рН
Кислые	До 6,2
Нейтральные	6,2...7,0
Щелочные	Св. 7,0

1.14. Требования по содержанию вредных примесей

Содержание вредных примесей	Массовая доля вредных примесей, %, не более	
	Оксиды щелочных и щелочноземельных 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

1.15. 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. 1.16 и 1.17.

1.16. Требования по удельной поверхности

Группа	Теоретическая удельная поверхность, m^2/kg , не менее
Высокая	15
Средняя	10
Низкая	5

1.17. Требования по газопроницаемости

Группа	Газопроницаемость, м ² /кг, 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. 1.18.

1.18. Требования по потерям массы 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. 1.19 приведена характеристика добываемых в стране формовочных песков.

1.19. 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			
Балашевский горно-обогатительный комбинат	0,0...0,2	98,5...99,1	0,08...0,2	0,26...0,4	0,08...0,2	300...400	1760
	0,1...0,5	98,0...98,7	0,12...0,3	0,38...0,7	0,15...0,3	300...400	1760
	0,0...0,2	98,6...98,8	0,1...0,2	0,3...0,4	0,1...0,2	200...330	1760
	0,1...0,5	98,0...98,6	0,12...0,3	0,34...0,6	0,1...0,3	200...310	1760
	0,02...0,14	98,6...99,2	0,06...0,18	0,26...0,38	0,15...0,25	300...490	1760
	0,04...0,15	98,5...99,0	0,1...0,18	0,3...0,39	0,1...0,2	200...320	1760
	0,2...0,9	97,3...98,0	0,12...0,4	0,44...0,76	0,2...0,3	300...440	1760
	0,2...0,9	96,8...97,8	0,2...0,4	0,38...0,8	0,2...0,4	300...440	1750
	1,2...2,0	96,9...98,0	0,2...0,4	0,4...0,8	0,2...0,35	200...300	1750
	0,8...2,0	97,1...97,8	0,25...0,35	0,55...1,85	0,26...0,38	350...500	1750
Чадаевский карьер	1,0...2,0	97,1...97,3	0,3...0,38	0,74...0,82	0,10...0,26	280...330	1750
	0,08...0,5	98,0...98,4	0,20...0,24	0,38...0,50	0,18...0,30	240...340	1760
Басьяновское карьероуправление	0,5...1,0	97,1...97,9	0,22...0,34	0,42...0,66	0,24...0,50	200...250	1760
	0,2...0,5	98,0...98,3	0,20...0,24	0,38...0,50	0,18...0,30	190...250	1760
	0,2...0,5	97,1...97,9	0,22...0,32	0,42...0,66	0,24...0,50	170...250	1760
	0,4...1,4	97,0...97,6	0,24...0,32	0,42...0,68	0,28...0,66	130...210	1760
	0,9...1,3	96,3...96,9	0,34...0,37	0,62...0,75	0,38...0,68	130...170	1750
	2,0...8,0	91,1...96,4	0,30...0,42	0,66...1,10	0,56...1,52	120...160	1750

Продолжение табл. 1.19

Предприятие	Содержание, %				Газопроницаемость, ед.	Потери при прокаливании (ППП)	Огнеупорность, °С
	глинистой составляющей	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO+ MgO + Na ₂ O + K ₂ O			
Бурцевское карьеро-управление	0,1...0,4	98,0...98,1	0,22...0,24	0,48...0,75	220...250	0,16...0,30	1740
	0,1...0,5	98,0...98,1	0,22...0,24	0,48...0,75	200...220	0,16...0,30	1740
	0,2...0,5	97,5...98,5	0,24...0,26	0,50...0,60	150...210	0,14...0,24	1730
	0,1...0,7	97,0...97,8	0,24...0,28	0,54...0,80	100...140	0,20...0,34	1710
	0,1...0,5	97,0...97,7	0,24...0,28	0,58...0,84	90...110	0,20...0,40	1710
Велико-дворский горно-обогатительный комбинат	0,2...0,5	97,0...97,6	0,25...0,30	0,60...0,80	150...170	0,20...0,40	1710
	0,1...0,4	97,1...97,8	0,24...0,30	0,50...0,78	130...150	0,20...0,65	1710
	0,3...0,9	97,2...98,0	0,20...0,30	0,5...0,8	250...330	0,2...0,4	1760
	0,3...0,9	96,2...96,5	0,30...0,40	0,7...0,8	250...330	0,3...0,4	1760
	0,2...2,0	97,0...98,1	0,14...0,40	0,5...0,9	250...300	0,2...0,3	1760
Гомельский горно-обогатительный комбинат	0,4...0,7	98,5...98,7	0,10...0,20	0,30...0,40	250...300	0,10...0,20	1750
	0,4...0,8	98,0...98,4	0,20...0,40	0,40...0,70	230...250	0,10...0,20	1730
	0,4...0,8	98,0...98,6	0,20...0,40	0,30...0,70	180...220	0,10...0,20	1730
	0,4...1,0	98,5...99,0	0,10...0,20	0,30...0,40	125...150	0,10...0,20	1730
	0,4...1,0	98,0...98,5	0,10...0,40	0,30...0,70	100...130	0,10...0,20	1730

Продолжение табл. 1.19

Предприятие	Содержание, %				Газопроницаемость, ед.	Потери при прокаливании (ППП)	Огнеупорность, °С
	глинистой составляющей	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO+ MgO + Na ₂ O + K ₂ O			
Гусаровский горно-обогатительный комбинат	0,8...2,0	97,7...98,7	0,18...0,26	0,42...0,60	610...900	0,10...0,34	1710
	0,7...1,6	97,0...98,5	0,18...0,32	0,38...0,70	610...810	0,10...0,40	1710
	0,8...2,0	96,8...97,6	0,30...0,60	0,50...1,20	550...850	0,40...0,80	1700
	0,7...1,6	96,5...97,4	0,30...0,62	0,50...1,20	550...800	0,40...0,80	1700
	2,1...4,0	97,1...97,8	0,26...0,30	0,66...0,74	550...800	0,35...0,40	1500
Дарбазинское карьеро-управление	2,2...4,0	96,1...97,0	0,28...0,40	0,54...1,50	550...650	0,30...0,65	1500
	0,9...1,8	96,1...96,7	0,40...0,48	0,60...0,92	130...160	0,26...0,44	1710
	0,4...2,0	97,0...97,3	0,32...0,35	0,58...0,74	120...150	0,34...0,40	1710
	2,3...3,6	94,4...96,3	0,48...0,50	1,18...1,25	120...140	0,30...0,58	1700
	0,6...1,0	97,0...98,0	0,26...0,40	0,60...0,85	650...810	0,25...0,40	1740
Кичигинский горно-обогатительный комбинат	0,6...1,0	97,0...98,0	0,26...0,40	0,60...0,85	630...710	0,25...0,40	1740
	0,9...2,0	96,6...96,8	0,33...0,46	0,66...0,86	490...630	0,30...0,42	1740
	1,0...2,0	96,6...96,8	0,33...0,46	0,66...0,86	480...500	0,30...0,42	1740
	2,3...4,0	96,1...96,4	0,38...0,72	0,74...1,25	440...500	0,50...1,02	1730

Продолжение табл. 1.19

Предприятие	Содержание, %						Газопроницаемость, ед.	Потери при прокаливании (ППП)	Огнеупорность, °С
	глинистой составляющей	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO + MgO + Na ₂ O + K ₂ O		Газопроницаемость, ед.			
				CaO + MgO + Na ₂ O + K ₂ O	Fe ₂ O ₃				
Жлобинское карьероуправление	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		
	0,1...0,3	96,2...96,9	0,38...0,55	0,82...1,25	0,28...0,42	160...200	1730		
	0,1...0,3	95,0...95,5	0,75...0,80	0,85...2,35	0,50...0,68	160...200	1730		
	0,1...0,4	96,0...96,8	0,44...0,60	0,85...1,50	0,20...0,45	100...190	1720		
	0,1...0,4	95,1...96,4	0,42...0,84	0,94...1,94	0,28...0,65	100...190	1720		
	0,1...0,4	95,2...95,8	0,40...0,84	0,90...1,90	0,30...0,70	230...260	1730		
	0,3...0,6	95,0...95,8	0,40...0,80	0,92...1,94	0,32...0,68	160...205	1720		
	0,2...0,4	94,9...95,7	0,42...0,82	0,90...1,88	0,30...0,68	150...185	1720		
	0,1...0,6	97,3...98,0	0,26...0,32	0,52...0,72	0,10...0,44	410...610	1750		
	0,1...0,6	96,2...96,8	0,10...0,80	1,20...1,60	0,10...0,20	410...610	1720		
	0,2...0,6	97,5...98,0	0,26...0,32	0,58...0,70	0,10...0,30	320...420	1750		
	0,2...0,6	96,2...96,8	0,10...0,80	1,20...1,60	0,10...0,20	320...420	1720		
Карасорский горно-обогатительный комбинат	0,1...1,4	97,2...97,9	0,26...0,30	0,54...0,80	0,15...0,44	110...180	1750		
	0,1...1,4	96,1...96,6	0,10...0,60	1,00...2,00	0,40...0,50	110...180	1720		
	0,1...1,1	97,0...97,9	0,26...0,35	0,50...0,80	0,20...0,30	120...160	1750		
	0,1...1,1	96,3...96,8	0,20...0,40	1,10...1,30	0,10...0,40	120...160	1720		

Продолжение табл. 1.19

Предприятие	Содержание, %						Газопроницаемость, ед.	Потери при прокаливании (ППП)	Огнеупорность, °С
	глинистой составляющей	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO + MgO + Na ₂ O + K ₂ O		Газопроницаемость, ед.			
				CaO + MgO + Na ₂ O + K ₂ O	Fe ₂ O ₃				
Лужский горно-обогатительный комбинат	0,3...0,6	98,4...98,5	0,20...0,26	0,49...0,65	0,18...0,25	140...190	1750		
	0,4...0,8	97,0...97,4	0,32...0,38	0,65...0,80	0,20...0,30	120...160	1750		
	0,2...1,2	97,0...98,0	0,25...0,40	0,65...0,80	0,10...0,40	200...220	1750		
	0,2...1,6	97,5...98,4	0,18...0,28	0,60...0,70	0,20...0,50	180...200	1750		
	0,2...1,8	97,5...98,4	0,20...0,28	0,60...0,75	0,20...0,40	120...180	1740		
	0,1...0,7	97,0...98,0	0,21...0,28	0,64...0,80	0,20...0,40	100...140	1740		
	0,2...0,8	96,5...97,1	0,28...0,32	0,94...1,15	0,38...0,44	390...550	1730		
	0,1...1,0	97,0...97,3	0,28...0,32	0,80...0,94	0,34...0,40	260...470	1730		
	0,1...1,0	96,1...96,8	0,30...0,48	0,80...1,35	0,40...0,60	260...470	1720		
	0,1...1,0	94,4...95,7	0,34...0,62	0,86...1,60	0,48...1,16	260...470	1710		
Струго-Красненский карьер	0,1...1,0	92,1...93,1	0,58...0,65	1,52...1,73	0,80...1,08	260...470	1710		
	0,3...0,5	96,5...97,1	0,30...0,45	0,95...1,20	0,50...0,75	220...300	1720		
	0,1...0,7	96,1...96,8	0,30...0,46	0,80...1,35	0,40...0,60	275...300	1720		
Толмачевский карьер	0,1...0,7	94,4...95,7	0,34...0,62	0,86...1,60	0,48...1,16	275...300	1710		
	0,1...0,7	92,1...93,1	0,58...0,65	1,52...1,73	0,80...1,08	275...300	1710		
	0,5...0,9	98,2...98,7	0,16...0,22	0,46...0,58	0,16...0,24	220...300	1740		
	0,5...0,9	97,7...98,0	0,18...0,24	0,46...0,58	0,18...0,32	190...220	1740		

Предпри- ятие	Содержание, %					Потери при прока- ливании (ППП)	Газо- прони- цаемость, ед.	Огне- упор- ность, °С
	глинистой составляющей	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO+ MgO + + Na ₂ O + K ₂ O				
				CaO+ MgO + + Na ₂ O + K ₂ O	CaO+ MgO + + Na ₂ O + K ₂ O			
Луховицкое карьеро- управление	0,1...0,2	98,3...98,5	0,20...0,30	0,50...0,55	0,10...0,12	340...530	1760	
	0,2...0,5	98,3...98,5	0,20...0,30	0,60...0,65	0,24...0,30	320...440	1760	
	0,2...0,5	97,2...98,1	0,20...0,24	0,42...0,68	0,18...0,24	225...280	1760	
	0,2...0,6	97,2...98,1	0,20...0,24	0,42...0,68	0,18...0,24	190...250	1760	
	0,1...0,8	97,2...98,1	0,20...0,40	0,52...0,74	0,10...0,35	260...350	1740	
	0,2...0,5	97,0...97,5	0,40...0,60	0,60...0,80	0,15...0,30	200...220	1740	
	0,2...0,8	97,0...97,5	0,40...0,60	0,60...0,80	0,15...0,30	160...170	1740	
	0,5...0,8	97,0...97,2	0,20...0,40	0,50...0,75	0,10...0,35	220...310	1740	
	0,2...0,9	96,0...96,8	0,10...0,40	0,90...1,20	0,30...0,50	160...250	1730	
	0,2...1,0	96,0...96,8	0,10...0,40	0,90...1,20	0,30...0,50	130...180	1730	
	0,2...1,2	96,0...96,5	0,20...0,40	1,00...1,10	0,40...0,60	60...110	1730	
	0,2...1,2	96,0...96,5	0,20...0,40	1,00...1,20	0,40...0,60	60...90	1730	
	0,3...0,9	96,0...96,5	0,20...0,40	1,00...1,20	0,40...0,60	100...130	1730	
	0,1...0,3	98,0...98,8	0,1...0,24	0,40...0,52	0,10...0,24	230...290	1760	
	0,1...0,3	98,0...98,5	0,14...0,26	0,42...0,60	0,15...0,30	230...290	1760	
0,1...0,5	97,5...98,4	0,18...0,28	0,46...0,64	0,18...0,38	210...260	1740		
0,2...1,0	97,0...98,0	0,18...0,28	0,46...0,65	0,18...0,46	120...230	1740		

Предпри- ятие	Содержание, %					Потери при прока- ливании (ППП)	Газо- прони- цаемость, ед.	Огне- упор- ность, °С
	глинистой составляющей	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO+ MgO + + Na ₂ O + K ₂ O				
				CaO+ MgO + + Na ₂ O + K ₂ O	CaO+ MgO + + Na ₂ O + K ₂ O			
Миллеров- ский горно- обогати- тельный комбинат	0,2...1,0	97,2...98,2	0,12...0,16	0,46...0,56	0,10...0,30	250...400	1770	
Ореховское карьеро- управление	0,1...0,5	98,0...98,5	0,16...0,26	0,38...0,60	0,12...0,50	160...200	1760	
	0,1...0,5	98,0...98,5	0,16...0,26	0,38...0,60	0,12...0,50	120...150	1760	
	0,2...0,9	97,6...98,0	0,20...0,52	0,58...0,76	0,20...0,48	140...190	1750	
Староверов- ское карьеро- управление	0,02...0,5	98,0...98,5	0,20...0,30	0,40...0,60	0,15...0,30	300...380	1710	
	0,02...0,5	98,1...98,4	0,20...0,26	0,40...0,65	0,15...0,34	260...360	1710	
	0,10...1,0	97,0...97,8	0,22...0,26	0,50...0,54	0,28...0,30	240...360	1700	
Тамбовское карьеро- управление	0,3...0,9	97,0...97,5	0,26...0,36	0,62...0,80	0,24...0,40	150...200	1740	
	0,3...0,9	97,0...97,5	0,26...0,36	0,62...0,80	0,24...0,40	130...170	1740	
	0,6...1,3	96,3...96,6	0,30...0,40	0,66...1,00	0,30...0,60	130...190	1730	
Воронеж- ский карьер	1,0...1,5	96,4...96,5	0,35...0,40	0,75...0,85	0,20...0,40	110...140	1730	
	0,8...1,0	97,2...97,7	0,30...0,35	0,65...0,80	0,20...0,45	390...420	1730	

Предприятие	Содержание, %				Газопроницаемость, ед.	Потери при прокаливании (ППП)	Огнеупорность, °С
	глинистой составляющей	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO+MgO + Na ₂ O + K ₂ O			
Таманский комбинат формовочных материалов	0,1...1,6	97,2...97,8	0,26...0,30	0,58...0,70	130...200	0,12...0,26	1730
	0,2...1,5	97,2...97,8	0,26...0,30	0,58...0,70	110...160	0,12...0,26	1730
	0,8...1,5	97,2...97,4	0,25...0,36	0,58...0,80	80...120	0,22...0,34	1710
	0,5...1,2	97,2...97,4	0,25...0,36	0,58...0,80	80...120	0,22...0,34	1710
	0,5...1,9	97,3...97,9	0,20...0,28	0,50...0,75	210...270	0,10...0,20	1740
Ахтановское месторождение	0,5...1,8	97,3...97,9	0,20...0,28	0,50...0,75	190...250	0,10...0,20	1740
	0,4...1,9	97,1...97,9	0,26...0,30	0,58...0,80	140...190	0,10...0,28	1730
	0,8...1,7	97,2...97,7	0,28...0,32	0,60...0,86	110...150	0,15...0,30	1730
Чагурниковское карьероуправление	2,2...6,4	95,2...96,4	0,38...0,44	0,82...0,88	90...130	0,52...0,75	1720
	0,3...0,5	98,0...98,2	0,14...0,20	0,46...0,53	200...240	0,12...0,18	1720
	0,2...0,4	97,7...98,2	0,14...0,22	0,44...0,60	130...200	0,10...0,20	1720
	0,1...0,8	97,7...98,2	0,13...0,22	0,44...0,65	100...120	0,10...0,22	1720
	0,3...0,9	97,7...98,2	0,14...0,22	0,44...0,65	130...200	0,10...0,22	1710
	0,3...0,9	98,1...98,2	0,14...0,15	0,44...0,46	130...180	0,10...0,12	1710
	0,4...0,9	97,5...98,2	0,14...0,20	0,44...0,60	90...130	0,10...0,12	1710
	0,1...0,9	97,5...98,2	0,14...0,20	0,44...0,60	80...100	0,10...0,24	1710
	0,2...1,2	97,5...98,0	0,14...0,24	0,44...0,62	100...200	0,10...0,26	1720
	0,2...0,8	97,8...98,1	0,15...0,20	0,50...0,58	70...90	0,12...0,20	1700

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 чугунных отливок.

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

Тощие пески используют для приготовления формовочных смесей при производстве крупных, средних, мелких чугунных и стальных отливок с применением противопригарных покрытий.

За рубежом практически все отливки изготовляют 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 Kompany (США) предъявляет жесткие требования к качеству песков: содержание SiO₂ не менее 99 %, Fe₂O₃ – не более 0,02 %, глинистой составляющей – не более 0,1 %. Японским стандартом предусматриваются пески с содержанием SiO₂ не менее 98,5 %, глинистой составляющей – не более 0,2 %. Заводы Quarzwerke (Германия) поставляют пески с содержанием SiO₂ не менее 99,5 % и Fe₂O₃ – 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 SiO₂ 90...98 %, в Германии – три марки песков с содержанием SiO₂ 90...97 %.

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

1.1.1.6. Некварцевые пески

При изготовлении крупных отливок, особенно из легированных сталей, в качестве наполнителя формовочных смесей необходимо применять высокоогнеупорные и химически инертные материалы.

Цирконовый песок представляет собой природный минерал – силикат циркония, встречающийся в россыпях. Используется цирконовый концентрат естественной крупности после обогащения.

Циркон обладает высокой огнеупорностью, инертностью по отношению к расплавленному железу, марганцу и их оксидам, низким коэффициентом теплового расширения, большой теплоаккумулирующей способностью.

Цирконовый песок хорошо совмещается с различными связующими: глиной, жидким стеклом, органическими связующими, синтетическими смолами. Формовочные смеси на основе цирконового песка целесообразно использовать при наиболее тяжелых тепловых условиях литья: длительном воздействии высоких температур и высоком металлостатическом давлении.

В соответствии с ОСТ 48-82-81 содержание диоксида циркония в зернистом материале должно быть не менее 65 %, примесей оксида железа, диоксида титана, оксида алюминия и пентаоксида фосфора не более соответственно 0,1; 0,4; 2,0 и 0,15 %. Влажность цирконового песка должна быть не более 0,5 %, остаток на сите 0315 не допускается, остаток на ситах 016; 01 и 0063 – не менее 90 %.

Радиационно-безопасная норма содержания долгоживущих естественно-радиоактивных элементов менее 10^{-9} Ки/г и содержание оксидов кальция и магния менее 0,1 % (масс.) гарантируются технологией производства цирконового концентрата.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) цирконсодержащих пылей в воздухе рабочей зоны 2 мг/м^3 . В помещениях, где проводятся работы с цирконовым концентратом, должна осуществляться влажная уборка полов и поверхностей оборудования или пневмоуборка. В этих помещениях запрещается хранить и употреблять пищевые продукты, курить, пользоваться косметикой. К работе с цирконовым концентратом допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющие медицинских противопоказаний.

Цирконовый концентрат поставляется в мешках массой 50 кг, контейнерах массой не более 2 т или в цементовозах.

Дистен-силлиманитовый песок получают на основе природного алюмосиликата в результате выделения его из смеси минералов. Дистен-силлиманит состоит из двух минералов – дистена (кианита) $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_4)$ и силлиманита $\text{Al}(\text{AlSiO}_5)$.

Дистен-силлиманитовый песок применяют при получении крупных отливок из легированных и марганцовистых сталей. Выпускается по ТУ 48-4-307-74 двух марок КДСЗ и КДСЗ-1. Зерновой состав соответствует остатку на ситах 02; 016; 01 не менее 90 %.

В марке КДСЗ-1 при увеличении массовой доли оксида алюминия выше 54 % на каждый процент роста допускается повышение массовой доли диоксида титана на 0,2 %. Концентрат марки КДСЗ поставляется навалом в крытых железнодорожных вагонах, обитых внутри дегтевой бумагой по ГОСТ 515-77, в цементовозах, цистернах или мягких контейнерах по ОСТ 6-19-80-80.

Ставролитовые пески по свойствам, условиям образования и добычи аналогичны дистен-силлиманитовым пескам, однако вследствие малого выпуска в качестве формовочного материала практически не используются.

Оливин представляет собой изоморфную смесь форстерита $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ и фаялита $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$; добывается в виде кусков, и поэтому для использования в формовочных смесях его необходимо измельчать и классифицировать. Для приготовления формовочных песков следует использовать оливиновые породы с содержанием фаялита до 10 %, так как огнеупорность оливина с увеличением содержания железа понижается. 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.

Оливиновые пески можно использовать при изготовлении отливок из чугуна и сталей всех типов, особенно марганцовистых.

Оливиновые пески централизованно не выпускаются, они широко используются в скандинавских странах, богатых оливиновыми месторождениями. По зерновому составу оливиновые пески близки к естественным кварцевым пескам марок 0315, 02, 016. Использование оливиновых песков не вызывает заболевания силикозом.

Хромит $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ относится к группе хромшпинелидов и является широко распространенным природным сырьем. Хромитовый песок получают путем размола и рассева руды хромистого железняка. Если потери

при прокаливании превышают 3 %, то руду предварительно обжигают при 900–1000 °С.

Для литейного производства рекомендуется использовать хромиты с содержанием (% масс.): Cr_2O_3 не менее 45, Fe_2O_3 не более 26, SiO_2 не более 8 и CaO не более 2,5.

Хромитовые пески на ситах 1,6...01 имеют остаток 60...70 %, на ситах 0063, 005 и в тазике – 30...40 %.

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.

Хромомагнетит получают в результате обжига смеси, состоящей из 50...70 % хромитовой руды и 30...50 % металлургического магнезита; он содержит MgO не менее 42 % и Cr_2O_3 не менее 15 %; имеет температуру плавления до 2200 °С. Хромомагнетитовый песок рекомендуется получать из отходов кирпича при ремонте мартеновских и электрических печей путем помола и отсева.

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

Оксиды железа образуют с хромомагнетитом тугоплавкие и мало-подвижные соединения, которые препятствуют проникновению металла в глубь формы. Хромомагнетитовый песок наиболее целесообразно применять при изготовлении крупных отливок из высоколегированных сталей.

Условия применения хромомагнетитового песка аналогичны условиям применения хромитового песка.

Шамот получают путем обжига каолинов и огнеупорных глин; он содержит 30...70 % муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); имеет огнеупорность 1690...1770 °С.

1.20. Требования к кусковому шамоту

Показатель	Марка шамота		
	ШКН-1	ШКН-2	ШКН-3
Содержание, %:			
оксида алюминия, не менее	42	39	37
оксида железа, не более	1,5	1,5	1,8
зерен мельче 0,5 мм, не более	30	30	30
Огнеупорность, °С, не менее	1770	1750	1730
Водопоглощение, %, не более	4	5	5
Влажность при отгрузке, %, не более	2	2	2

Требования для шамота из каолина Новоселицкого месторождения по ТУ 14-8-58–72 приведены в табл. 1.20. Шамотный песок получают из кускового шамота путем его размола и отсева на фракции, аналогичные маркам кварцевого песка.

В литейных цехах используют также шамотный песок, получаемый помолом боя шамотного кирпича. Шамотный песок применяют при производстве крупных чугунных и стальных отливок, в том числе для форм многоразового использования.

Шамот не имеет структурных превращений, инертен по отношению к расплавленному металлу, что позволяет получать отливки высокого качества.

1.1.2. Огнеупорные глины¹

Литейными формовочными глинами называют горные породы, состоящие из тонкодисперсных частиц водных алюмосиликатов и обладающие связующей способностью и термохимической устойчивостью, что позволяет использовать их в качестве связующего для приготовления прочных и не пригорающих к отливке формовочных смесей. Различают глины первичные – оставшиеся на месте образования – и вторичные –

¹ В работе принимал участие А.Н. Поддубный.

перенесенные с места образования. Первичные глины образовались в результате разложения горных пород или при выпадении из водных растворов, содержащих кремнезем и глинозем. Минералогический состав таких глин зависит от состава материнских пород и от степени кислотности воды. В кислой среде образуются каолинитовые, а в щелочной – монтмориллонитовые глины. Вторичные глины образовались в результате размывания и отложения глинистых продуктов коры выветривания. Они отличаются от первичных четко выраженным пластообразным залеганием и тем, что не находятся в прямом соотношении с подстилающей их коренной породой.

По условиям отложения глины классифицируются на морские, речные, озерные, ледниковые, эоловые. В качестве формовочных глин применяются тонкодисперсные пластичные породы, состоящие преимущественно из водных алюмосиликатов. Минералогической основой большинства используемых глин являются каолинит, монтмориллонит и гидрослюда.

Строение глин. Структуру глинистых минералов можно рассматривать как сочетание перемежающихся слоев различных групп атомов кислорода, кремния, алюминия, водорода, калия и др. Комбинации из этих слоев образуют пакеты. Каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) является главной составной частью каолина и большинства других глин. Чистый каолинит белого цвета, его твердость 2...2,5, плотность 2,58...2,60 г/см³, температура плавления 1750...1790 °С. При нагреве до 100...140 °С каолинит теряет гигроскопическую воду, при 350...570 °С – конституционную и переходит в метакаолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). В интервале 1200...1280 °С образуется муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), не обладающий связующей способностью. Пакет каолинита состоит из слоя кремнекислородной тетраэдрической упаковки с атомами кислорода в вершинах, кремния – в центре и гидроксильных групп, в которых в виде октаэдрической упаковки расположены атомы алюминия. Межплоскостное расстояние составляет $(7,13...7,2) \cdot 10^{-10}$ м.

Пакеты-соседи удерживаются водородными связями, возникающими между кислородом тетраэдров и водородом внешних ОН-групп.

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. Химический состав монтмориллонита непостоянный. Это мягкий материал белого, розового, синеватого или зеленоватого цвета; при нагреве до 100 °С он выделяет 18 % адсорбционной воды, в интервале 500...700 °С теряет конституционную воду и способность набухать в воде. При 735...850 °С происходит разрушение кристаллической решетки и превращение материала в

аморфное вещество. Пакет монтмориллонита состоит из двух кремнекислородных тетраэдрических слоев, расположенных на внешних плоскостях, и одного внутреннего алюмоокислородного с ОН-группами октаэдрической упаковки. Межплоскостное расстояние составляет $(9,2...9,4) \cdot 10^{-10}$ м. В каждом пакете монтмориллонита, как и в пакете каолинита, ионы связаны между собой прочными валентными связями. Связь между пакетами в монтмориллоните осуществляется межмолекулярными силами между одноименными внешними ионами кремнекислородного тетраэдра. Эта связь более слабая, чем в каолините, поэтому вода может легко проникать между пакетами, увеличивая межплоскостное расстояние до $21,4 \cdot 10^{-10}$ м, а объем в 10–15 раз.

Мусковит ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) относится к двухслойным алюмининовым гидрослюдам. Гидрослюдистые глины представляют собой промежуточные продукты разложения от слюд к каолиниту. Структура кристаллической решетки мусковита аналогична структуре монтмориллонита с тем лишь различием, что вместо молекул воды между 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 $10 \cdot 10^{-10}$ 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.

Химико-минералогический состав глин. Кроме указанных выше основных минералов глины содержат ряд примесей.

Кварц (SiO_2) содержится практически во всех глинах в количестве от долей процента до 60 %, как правило, в виде значительно скатанных 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 ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), различающимися только формой кристаллической решетки.

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

Карбонаты встречаются чаще всего в виде кальцита (CaCO_3), магнетита (MgCO_3), доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) и сидерита (FeCO_3). Карбонаты могут быть равномерно распылены в глинах или образовывать отдельные включения; относятся к посторонним примесям.

Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) встречается во многих глинах, часто образуя скопления, видимые невооруженным глазом.

Гидраты оксидов железа гетит ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и лимонит ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 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.

Основными компонентами всех глин являются SiO_2 , Al_2O_3 и H_2O . Кроме того, в большинстве глин присутствуют Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , TiO_2 , SO_2 и другие компоненты, а также органические вещества – гумусовые, битумные, углистые.

Глины отличаются непостоянством химического состава даже для одного и того же месторождения. Химический состав глин устанавливается на основании определения различных оксидов, по которому 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 их степень дисперсности и наличие в них крупнозернистых включений. О степени дисперсности можно судить по содержанию глинистой составляющей, т.е. частиц размером менее 0,02 мм, которая определяется путем отмучивания по ГОСТ 3594.9–77. Для большинства глин содержание глинистой составляющей находится в пределах 75...99 %. Оставшаяся после отмучивания часть глины относится к песчаной фракции, обычно состоящей из кварцевых зерен. Для оценки степени дисперсности глинистой составляющей целесообразно определять фракции частиц размером менее 0,001 мм, 0,001...0,005 мм и 0,005...0,02 мм. Дисперсность глин оказывает существенное влияние на их прочностные свойства.

Коллоидальность характеризует способность глин к набуханию в воде. Степень набухания является важным показателем глин, особенно

при использовании их в составе суспензий и противопожарных покрытий. Коллоидальность глин определяется по ГОСТ 3594.10–77. Сильное влияние на коллоидальность оказывают количество 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 более 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).

Прочность при сжатии во влажном состоянии является одной из основных характеристик песчано-глинистых смесей, применяемых для изготовления сырых форм. В условиях производства этот показатель зависит от многих факторов, поэтому для оценки прочности глин разработаны условия проведения испытания (ГОСТ 3594.7–77). Указанный стандарт позволяет дать сравнительную оценку глин различных месторождений и различного качества. 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. Сочетание атомов водорода и кислорода наблюдается на базальных поверхностях частиц глины и в поверхностных сло-

ях диоксида кремния и других оксидов, служащих материалом зерновой основы. 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 зернами 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. Эта прочность формируется в процессе сушки форм 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 габаритных размеров опок или стержней. Предел прочности при сжатии в сухом состоянии определяется по ГОСТ 3594.6–77.

Долговечность является важным параметром формовочных глин, характеризующим их способность сохранять связующие свойства в процессе многократного использования. Метод испытания глин на долговечность по ГОСТ 3594.8–77 основан на определении потери прочности при сжатии во

1.21. 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

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, приведенных в табл. 1.21.

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 требованиям, указанным в табл. 1.22.

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

1.22. 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

Обозначение марок: 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 по прочности в сухом состоянии.

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

на ситах с размером ячеек 0,4 мм и 0,16 мм остаток должен составлять не более соответственно 3,0 % и 10 %; массовая доля влаги 6,0...10,0 %.

Характеристика некоторых глин. Характеристика огнеупорных глин приведена в табл. 1.23. 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 по ГОСТ 2226–88 вместимостью 50 кг или в мягкие специальные контейнеры по ОСТ 6-19-80–80 вместимостью 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. Мягкие контейнеры можно хранить на открытых площадках без навеса, но не более одного месяца.

В формовочную смесь 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 каолино-гидрослюдистых 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.

1.23. Характеристика некоторых глин

Месторождение	Марка (по ТУ поставщиков)	Массовая доля, %		Огнеупорность, °С, не менее	Потери при прокаливании, %, не более
		Al ₂ O ₃ , не менее	Fe ₂ O ₃ , не более		
Белкинское (ТУ 14-8-262–78)	БК1	37	2,5	1730	17
	БК2	33	3,5	1690	17
	БК3	28	5,5	1670	17
	БКУ	28	3,5	1670	25
Боровичское-Любытинское (ТУ 14-8-218–76)	БЛСО, БЛПСО	40	2,5	1750	16
	БЛС1, БЛПС1	37	2,5	1730	16
	БЛС2, БЛПС2	32	4,0	1710	16
	БЛС3, БЛПС3	28	5,0	1670	18
	БЛП1	35	3,0	1710	15
	БЛП2	32	4,0	1670	15
	БЛП3	28	5,0	1610	16
	БЛПК1	23	3,0	1610	12
БЛПК2	18	5,0	1580	12	

Продолжение табл. 1.23

Место-рождение	Марка (по ТУ поставщиков)	Массовая доля, %		Огнеупорность, °С, не менее	Потери при прокаливании, %, не более
		Al ₂ O ₃ , не менее	Fe ₂ O ₃ , не более		
Кировоградское (ТУ 14-8-125-74)	К0	44	1,3	1770	16
	К1	41	1,5	1750	16
	К2	38	2,0	1710	НН
	К3	35	2,0	1710	НН
	КПК	26	2,0	1670	НН
Кумакское (ТУ 14-104-1-72)	КУО	34	2,5	1690	—
	КУР	30	3,5	1670	—
	КУПК	25	6,5	1580	—
Латненское (ТУ 14-8-152-75)	ЛТО	39	1,5	1730	15
	ЛТ1	37	1,5	1730	18
	ЛТ2	33	2,0	1690	20
	ЛТ3	28	2,5	1670	20
	ЛТПК1	23	НН	1670	14
	ЛТПК2	17	НН	1670	12
	ЛТУ	28	3,5	1670	35
Нижне-Увельское (ТУ 14-8-336-80)	НУ1	32	3,5	1690	14
	НУ2	28	4,5	1670	14
	НУПК	23	5,0	1670	12
Новорайское (ТУ 14-8-183-78)	ДН0	33	1,3	1710	—
	ДН1	32	1,6	1690	—
	ДН2	30	2,3	1670	—
	ДН3	28	3,0	1630	—
	ДНПК1	20	НН	1580	—
	ДНПК2	13	НН	1580	—
Положское (ТУ 14-8-121-74)	ПЛГ1	37	1,65	1750	—
	ПЛГ2	33	2,0	1730	—
	ПЛГ3	28	2,2	1670	—
	ПЛГПК	22	3,0	1670	—

Продолжение табл. 1.23

Место-рождение	Марка (по ТУ поставщиков)	Массовая доля, %		Огнеупорность, °С, не менее	Потери при прокаливании, %, не более
		Al ₂ O ₃ , не менее	Fe ₂ O ₃ , не более		
Пятихатское (ТУ 14-8-126-74)	ПГ0	37	1,6	1730	14
	ПГ1	36	1,8	1730	14
	ПГ2	35	2,0	1690	НН
	ПГ3	33	3,0	1670	НН
	ПГЗЖ	29	4,5	1670	НН
Суворовское (ТУ 14-8-216-76)	С0	41	2,0	1750	15
	С1	38	2,5	1730	15
	С2	33	3,5	1710	15
	С3	29	4,5	1670	15
	С4	34	9,0	1580	17
	С5	30	9,0	1580	28
	СПК1	23	4,5	1670	12
Троицко-Байновское (ТУ 14-8-48-72)	СУ	33	3,0	1670	28
	ТБ1	39	2,0	1730	15
	ТБ2	37	2,5	1730	15
	ТБ3	33	3,0	1690	15
	ТБ4	28	5,5	1670	15
	ТБПК	23	5,5	1670	13
Часов-Ярское (ТУ 14-8-162-75)	ТБУ	28	3,5	1670	25
	Ч0	33	1,3	1710	—
	Ч1	32	1,6	1690	—
	Ч2	30	2,3	1670	—
	Ч3	28	3,0	1630	—
	ЧПК1	20	НН	1580	—
	ЧПК2	13	НН	1580	—

Обозначения: После букв, указывающих месторождение глин, цифры 0, 1, 2 и т.д. обозначают сорта глин (особая, 1, 2 и т.д.); С и ПС – сухарные и полусухарные глины (для Боровичско-Любытинских); ПК – полукислые глины, У – углистые глины; НН – не нормируется; Ж – железистая глина (для Пятихатской глины).

1.1.3. Bentonитовые глины

1.1.3.1. Строение и свойства

Bentonитовые глины кроме основного породообразующего минерала – монтмориллонита – могут содержать от 5 до 50 % гидрослюдистых минералов, каолинита и других типов глин.

Присущие бентонитам специфические свойства обуславливаются строением кристаллической решетки минералов, входящих в состав этих глин: монтмориллонита ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$), сапонита ($Al_2O_3[MgO] \times 4SiO_2 \cdot nH_2O$), нонтронита ($Al_2O_3 [Fe_2O_3] 4SiO_2 \cdot nH_2O$), бейделита ($Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$) и некоторых других, содержащихся в бентонитовых глинах в количестве от 45 до 95 % и определяющих ионообменную способность глин.

Bentonитовые глины с повышенным содержанием основного породообразующего минерала – монтмориллонита – характеризуются повышенной способностью к водопоглощению. Кристаллическая решетка монтмориллонита образует мицеллу, в которой катионы располагаются в определенном порядке в зависимости от их нейтрализующей способности. Ближе к центральной части мицеллы расположены катионы (Al^{3+} , Fe^{3+}), далее щелочно-земельные (Ca^{2+} , Mg^{2+}) и, наконец, щелочные катионы (Na^+ , K^+). Таким образом, по мере удаления от ядра мицеллы плотность катионов уменьшается, т.е. адсорбированные катионы и связанные с ними молекулы воды образуют диффузный слой.

При гидратации монтмориллонита в пределах связанной воды одновалентные катионы остаются фиксированными в гексагональных ячейках слоев, нейтрализуя заряд и ослабляя силу притяжения, а двухвалентные (трехвалентные) мигрируют от ядра и входят в структуру связанной воды. В данном случае решающим фактором миграции катионов является их радиус (нм): 1,34 для K^+ ; 1,01 для Na^+ ; 1,05 для Ca^{2+} ; 0,78 для Mg^{2+} ; 0,55 для Al^{3+} ; 0,67 для Fe^{3+} . Катионы, имеющие радиус менее 0,085 нм, регидратируют необратимо при температуре около 350 °С, а катионы с радиусом более 0,085 нм регидратируют при температуре 560...600 °С. Межслоевое набухание бентонитовых глин с различным составом обменных катионов обратимо только до определенного температурного уровня, определяющего термическую устойчивость бентонитовых глин. Водопоглощение, связующая способность, термическая устойчивость бентонитовых глин связаны с процессами гидратации и регидратации и зависят от состава обменного комплекса. Водопоглощение и термическая устойчивость выше у бентонитов, содержащих в обменном комплексе преимущественно ионы щелочных металлов. В диффузном слое частиц природных бентонитов в зависимости от условий их образования (табл. 1.24)

почти всегда содержатся обменные катионы как щелочных, так и щелочноземельных металлов.

Определяющим фактором высокой связующей способности бентонитовых глин, в частности предела прочности в зоне конденсации влаги, является преобладание щелочных катионов ($Na^+ + K^+$) в обменном комплексе (табл. 1.25).

Химический состав некоторых отечественных и зарубежных бентонитов приведен в табл. 1.26.

1.24. Содержание монтмориллонита, объем и состав обменного комплекса бентонитов

Месторождение или страна	Содержание монтмориллонита, %	Состав обменных катионов, мг-экв/100 г глины			
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
Аз-Камарское	52,80	48,25	3,25	23,75	2,05
Асканское	76,75	21,15	5,88	71,53	2,38
Бикляньское	55,20	22,10	12,40	28,12	1,00
Горбское	46,90	42,50	11,00	3,95	1,05
Гумбрийское	66,85	66,62	12,54	1,50	1,20
Дарбазинское	61,35	10,35	27,25	23,25	4,10
Дашсалахлинское	75,00	70,00	6,03	4,10	2,01
Курцевское	62,90	74,30	9,30	6,40	2,80
Нальчикское	46,14	17,00	6,00	22,77	3,63
Ноемберьянское	61,12	41,70	5,12	12,82	1,88
Нурлатское	64,68	43,20	22,80	7,20	1,80
Огланлинское	57,88	37,00	4,50	25,80	1,10
	68,25	3,80	0,70	80,20	2,62
Саригюхское	62,83	28,42	8,32	42,75	2,15
Смышляевское	53,20	14,50	8,43	26,20	6,11
Таганское	88,70	25,35	2,05	40,00	1,64
Таль-Юрахское	73,15	38,50	2,85	22,50	2,76
Ханларское	66,50	58,25	4,82	17,34	1,38
	63,00	56,00	28,00	5,60	4,10
	60,50	43,32	31,26	5,40	2,57
Черкасское	60,50	41,57	34,07	6,00	1,09
	70,0	23,52	28,62	22,0	1,30
	73,55	41,00	8,00	14,90	1,00
Болгария	71,80	40,00	10,00	8,00	2,00
	62,80	48,50	5,25	10,62	1,85

Продолжение табл. 1.24

Месторождение или страна	Содержание монтморил- лонита, %	Состав обменных катионов, мг-экв/100 г глины			
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Греция	75,00	24,50	9,25	54,50	3,00
Италия	61,00	13,00	14,00	34,00	1,40
Польша	64,60	21,10	11,90	42,50	2,00
США	83,55	47,62	8,06	19,70	1,27
Югославия	69,50	8,00	7,00	58,50	1,50

1.25. Характеристика некоторых глин

Месторождение	Сумма обмен- ных катионов, мг· экв/100 г	Коэффици- ент щелоч- ности (Na ⁺ +K ⁺ / Ca ²⁺ +Mg ²⁺)	Дисперсность, %			Связующая способность*	
			> 60 мкм	60...1,5 мкм	< 1,5 мкм	1	2
Асканское	101,1	2,73	13,5	12,7	73,8	0,088	1,9
Дашсалахлинское	92,10	0,08	26,5	49,8	23,4	0,095	0,7
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
Саригюхское	81,64	1,22	7,5	19,3	73,2	0,090	2,4
Аз-Камарское	77,30	0,50	10,5	85,2	4,3	0,085	1,1
Горбское	40,50	1,14	26,5	33,2	40,3	0,085	0,6
10-й хутор, Ха- касия (пласт № 4)	75,44	0,45	39,0	18,0	43,0	0,090	1,2

* 1 – предел прочности при сжатии во влажном состоянии, МПа; 2 – предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги, кПа.

1.26. Химический состав бентонитов, %

Месторождение или страна	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + +TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O + + K ₂ O	SO ₃ общ
Аз-Камарское	58,90	16,62	5,53	2,27	2,31	3,41	1,09
	55,03	17,90	5,48	0,72	2,63	5,26	–
Асканское	54,74	17,83	4,2	2,01	2,03	3,74	0,19
	56,10	18,00	3,26	1,20	3,90	4,27	0,17
Бикляньское	46,20	24,59	7,47	1,16	1,95	1,90	0,16
	53,12	21,51	9,12	1,90	2,21	2,63	–
Горбское	55,92	22,44	9,08	0,45	0,52	0,59	0,10
	52,70	25,01	11,40	0,38	0,68	1,02	–
	60,88	20,35	7,60	1,02	1,05	2,10	–
10-й хутор, Ха- касия (пласт № 4)	61,86	18,67	3,88	1,63	3,25	1,88	0,05
Гумбрийское	62,60	15,31	5,43	2,56	3,91	0,27	–
	58,60	14,67	2,98	1,60	2,00	0,34	0,15
Дарбазинское	62,42	18,83	4,12	0,75	2,82	3,60	1,08
	59,64	19,91	4,30	1,23	3,05	3,82	0,68
Дашсалахлин- ское	57,20	16,19	4,60	1,93	2,78	2,46	0,40
	59,14	15,74	4,52	2,03	2,81	2,32	–
Келесское	53,24	15,85	6,41	1,04	3,68	3,55	0,31
Курцевское	51,85	16,14	2,84	3,11	3,65	0,52	0,17
Нальчикское	49,50	17,60	2,47	5,70	3,86	0,86	–
Ноемберянское	62,30	14,52	2,26	1,54	3,13	3,45	–
Нурлатское	56,30	21,89	7,62	2,11	3,00	2,46	–
	49,64	18,23	7,57	1,72	2,64	2,70	0,58
Огланлинское	68,10	11,91	3,67	1,10	2,10	1,38	0,12
	54,80	15,31	2,41	4,37	2,18	1,76	0,04
	71,76	13,37	1,55	2,04	2,90	2,42	–
Саригюхское	51,88	15,64	6,76	4,78	0,02	4,70	0,06
	60,76	14,41	5,12	3,99	2,56	3,40	–
Смышляевское	52,02	16,85	6,47	1,44	2,99	2,70	0,16
	54,30	16,69	7,27	0,74	2,72	2,64	0,16

Продолжение табл. 1.26

Месторождение или страна	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + +TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O + + K ₂ O	SO ₃ общ
Таганское	52,30	20,60	1,74	1,02	3,36	1,50	0,16
	59,17	25,85	2,00	1,03	3,18	0,60	0,89
	57,80	15,12	5,58	0,90	2,80	1,12	0,13
Таль-Юрахское	62,40	14,18	2,82	1,90	2,13	2,30	0,24
Ханларское	53,64	16,40	2,73	2,12	4,32	1,96	—
Черкасское	61,82	18,65	7,60	1,75	1,57	0,38	0,15
	54,70	18,11	7,11	1,68	1,26	0,90	—
	60,40	19,30	7,75	1,20	1,56	0,41	0,08
	57,10	15,40	6,06	1,22	1,95	0,15	—
Болгария	65,25	12,35	1,13	3,12	2,06	1,43	0,08
	58,79	13,89	2,96	5,82	3,75	2,17	0,13
	68,30	12,00	1,11	2,00	1,37	1,36	0,44
	60,72	15,13	5,12	5,90	2,54	2,19	0,26
Венгрия	65,00	15,93	3,92	2,90	3,43	1,99	0,56
	66,00	11,30	1,75	0,53	2,23	0,92	—
Германия	60,40	14,51	3,17	1,07	2,64	1,16	—
Греция	71,00	15,28	2,32	1,65	1,70	2,98	0,60
	62,12	20,17	2,80	0,95	2,70	5,32	0,62
Италия	74,06	12,80	2,40	1,55	3,40	0,78	—
	65,70	13,31	2,03	2,97	2,12	2,54	—
Польша	65,14	16,58	2,92	2,50	3,10	3,26	0,22
	61,50	12,91	2,56	4,00	2,99	2,50	—
США	63,7	21,80	3,25	0,65	2,67	2,57	—
	57,60	20,13	3,76	0,90	1,90	2,30	0,30
Чехословакия	72,59	14,68	2,42	2,37	2,75	0,49	—
	67,92	16,89	2,86	2,80	1,44	1,16	—
Югославия	60,70	15,01	3,89	1,72	5,26	2,50	—
	61,00	16,28	4,72	3,00	3,60	4,53	0,47
Япония	65,94	13,42	0,84	2,58	0,42	2,46	—

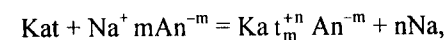
1.1.3.2. Активация бентонитовых глин

При необходимости состав обменного комплекса можно искусственно изменить и путем замещения катионов регулировать свойства бентонитов. Под влиянием натриевых солей и оснований щелочно-земельные бентониты приобретают свойства, близкие свойствам щелочных бентонитов. Резкое изменение свойств бентонитов наступает скачкообразно при определенном соотношении щелочных и щелочно-земельных катионов в обменном комплексе. Поэтому при искусственном изменении состава обменного комплекса с целью получения щелочной разновидности бентонитов нет необходимости стремиться к полному обмену всего количества щелочно-земельных катионов на натрий.

Замещение катионов диффузного слоя катионами натрия проводится с помощью натриевых солей, анионы которых образуют в воде трудно-растворимые соли с катионами кальция и магния. Такими солями являются соли пиррофосфорной кислоты (Na₄P₂O₇), тринатрийфосфат (Na₃PO₄), углекислый натрий (Na₂CO₃) и другие, с которыми кальций и магний образуют нерастворимые соли.

По возрастанию силы замещения катионы располагаются в ряд: Li⁺ < Ka⁺ < K⁺ < Mg²⁺ < Ca²⁺ < Fe³⁺ и Al³⁺. Процесс активации заключается в таком изменении состава обменного комплекса, при котором повышаются дисперсность, набухаемость и водопоглощение бентонитовых глин и, как следствие, их связующая способность.

Экспериментальным путем установлены оптимальные соотношения между щелочными и щелочно-земельными катионами в бентонитах различных месторождений с содержанием 55...80 % монтмориллонита. Максимальный предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги соответствует смесям на основе активированных бентонитовых глин, содержащих в обменном комплексе около 55 % щелочных катионов (рис. 1.1). На основании установленного соотношения можно рассчитать оптимальное количество натрийсодержащего реагента для активации:



где Kat – многовалентный катион (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, ...); n – валентность катиона; An – анион натрийсодержащего активирующего реагента; m – валентность аниона.

Количество реагента, % (от бентонита):

$$M = \Xi (0,55\Sigma - \text{Na} +) 0,001,$$

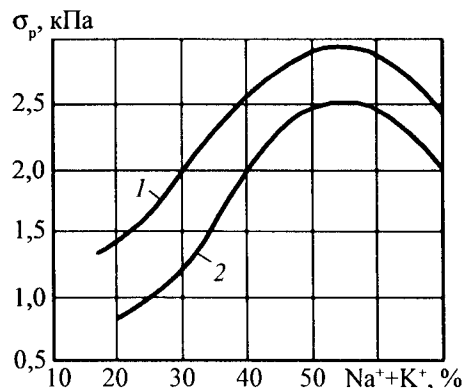


Рис. 1.1. Зависимость прочности смесей в зоне конденсации влаги от содержания щелочных катионов в бентоните: 1 – 80%; 2 – 55% монтмориллонита

где Э – эквивалент реагента, г/(г·эquiv); Σ – сумма обменных катионов природного бентонита, мг-эquiv/100 г; 0,55 – оптимальная доля щелочных катионов; Na^+ – количество щелочных катионов в природном бентоните, мг-эquiv/100 г; 0,001 – коэффициент перевода мг в г.

1.27. Растворимость труднорастворимых в воде соединений, моль/л

Катион	Активирующий реагент		
	NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₃ PO ₄
Ca ²⁺	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-29}$
Mg ²⁺	$5,0 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	P
Fe ²⁺	$4,8 \cdot 10^{-16}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-22}$
Fe ³⁺	$4,0 \cdot 10^{-38}$	P	P
Al ³⁺	$1,9 \cdot 10^{-38}$	P	P

Обозначение: P – хорошо растворимые соединения.

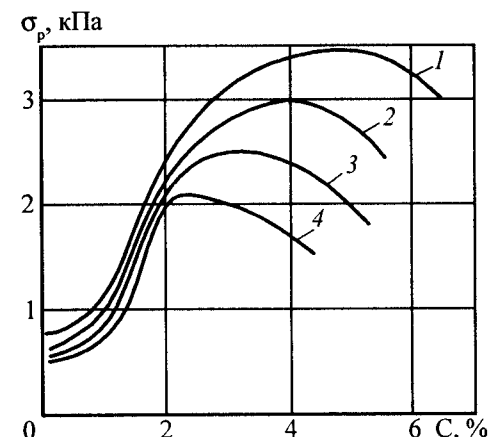


Рис. 1.2. Зависимость прочности смесей в зоне конденсации влаги от содержания соды и монтмориллонита: 1, 2, 3 и 4 – соответственно 65, 60, 55 и 50% монтмориллонита

В качестве активирующего реагента должно быть использовано растворимое в воде соединение, которое в процессе реакции катионного обмена образует труднорастворимые в воде соединения Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} (табл. 1.27).

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 Na^+ + 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% щелочноземельных.

Наиболее сильный эффект активации бентонитов проявляется в повышении очень важного параметра формовочных смесей – прочности в зоне конденсации влаги (рис. 1.2).

Так, при содержании 50% (мас.) 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 повышается с 0,7 до 3,4 кПа. С увеличением содержания монтмориллонита, увеличивается также оптимальное содержание активатора с 2,5 до 4,5%.

Эффективность процесса активации предопределяется способом введения активирующих добавок. Известно несколько способов улучшения прочностных свойств песчано-бentonитовых смесей. Сухой способ активации, осуществляемый перемешиванием сухих компонентов (бentonита и активирующего реагента), предусматривает, что интенсивные обменные реакции будут иметь место в дальнейшем в смешивающих бегунах в процессе приготовления формовочных смесей. Добавка реагента в смешивающие бегуны не дает достаточного эффекта ввиду неоднородного распределения реагента в объеме смесей. Активация в процессе перемешивания бentonитовой суспензии с реагентом дает умеренный эффект по той причине, что в данном процессе участвуют сравнительно малые силы механического воздействия глинистых частиц друг с другом.

Способы активации можно расположить в следующем порядке (по мере нарастания эффективности активации): 1) песчано-бentonитовая смесь + реагент; 2) порошкообразный бentonит + реагент; 3) влажный бentonит + реагент; 4) влажный бentonит + реагент в растворе; 5) бentonитовая суспензия + реагент; 6) пастообразный бentonит + реагент.

Для получения оптимального соотношения щелочных и щелочноземельных катионов природные бentonитовые глины обрабатывают активирующими реагентами (табл. 1.28).

1.28. Составы обменных катионов бentonита, активированного различными методами

Метод активации	Состав обменных катионов, мг · экв/100 г			Na ⁺ + K ⁺ , % от суммы обменных катионов
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	
Без активации	26,5	33	8	10
Перемешивание в порошке (сухой метод)	16	25	38,5	48
Перемешивание в пастообразном состоянии	11	20	53,5	62
Перетирание в пастообразном состоянии	14	9	62	72

При перемешивании бentonита с активирующим реагентом в пастообразном или порошкообразном состоянии катионы Na⁺ замещают в основном катионы Ca²⁺. Для замещения катионов Mg²⁺ требуется перетирание бentonита и реагента.

При активации бentonитовых глин в пастообразном состоянии эффективность обменной реакции усиливается, что приводит к раскрытию большого числа обменных позиций и равномерному распределению активирующего реагента. Этот эффект достигается при влагосодержании бentonитовой массы 26...45 % и пластической прочности 0,14...0,65 МПа, что и применяется при производстве активированных бentonитовых глин.

Зарубежные фирмы по производству активированных бentonитовых порошков используют как метод "сухой" активации, т.е. интенсивное перемешивание бentonитового порошка (6...14 % воды) с сухим активирующим реагентом, так и метод "мокрой" активации: перемешивание и перетирание компонентов при влагосодержании бentonитовой массы 26...45 %.

Более широкое распространение получил метод "мокрой" активации, позволяющий изготавливать активированные бentonиты с более высокими прочностными характеристиками и со значительно меньшей склонностью к переувлажнению. Метод "мокрой" активации обеспечивает и более высокую прочность при растяжении в зоне конденсации влаги.

Активированные бentonиты, полученные "мокрым" способом, производятся в США, Италии, Германии, Болгарии, Югославии и других странах.

Технология производства таких бentonитов в принципе однотипна. В Болгарии бentonиты активируют при влагосодержании 28...40 % в специальном лопастном смесителе периодического действия с вертикально расположенными лопастями при перемешивании бentonита с реагентом в течение 1,5...2 мин. Далее масса истирается на вальцах, высушивается традиционным методом до влагосодержания 12...14 %, размалывается в роlikо-маятниковой мельнице, и через систему сепараторов активированный бentonит подается для упаковки.

В Югославии технологический процесс включает в себя операции измельчения бentonита с влажностью 30...36 % в челюстной дробилке до получения кусков размером 1...5 мм и первичную стадию активации (3...4 % реагента) в шнековом смесителе. После двухстадийной обработки в глинорастирателях-гомогенизаторах активированный бentonит высушивают, измельчают и через систему сепараторов направляют к затарочным машинам и бункерам готовой продукции.

Дашуковский комбинат применяет технологию мокрой активации бентонита, разработанную ВНИИЛИТМАШ. Активированные бентонитовые порошки получают путем переработки глин второго слоя Черкасского месторождения, имеющих монтмориллонитовый состав и содержащих 55...63 % основного породообразующего минерала.

Переработка глинистого сырья осуществляется по следующей технологической схеме с использованием стандартного оборудования.

При промышленной разработке месторождения проводится экскаваторная (один роторный и два ковшевых экскаватора) добыча глинистого сырья второго слоя полезной толщи. Использование глин первого и третьего слоев, характеризующихся соответственно полиминеральным и палыгорскитовым составом и граничащих со вторым слоем, не допускается. Карьерная влажность глинистого сырья 26...42 %.

Перед поступлением в переработку глинистое сырье складировается в отсеках приемного склада в целях усреднения вещественного состава и влагосодержания.

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 складировается в сухом закрытом помещении, куда исключается попадание атмосферной влаги.

Кальцинированная сода загружается в приемные бункера и по системе шнековых питателей и дозаторов подается в смесители (глиномешалки, глинорастиратели) в количестве $(3,5 \pm 0,5)$ % массы глины в пересчете на сухое вещество.

Процесс активации осуществляется в смесителях типа БСМ-30 и в глинорастирателях типа СМ-1241 Б путем перемешивания и перетирания влажной глины с реагентами.

Глина в виде комьев размером 20...50 мм подается в сушила типа СБ 3500×2700. Температура топочных газов на выходе из сушил должна быть не выше 150 °С. Температура глинистой массы не должна превышать 110 °С, а влагосодержание должно быть не более 15 %.

Глинистая масса влажностью до 15 % измельчается в роторной дробилке типа СМД-147 до кусков размером не более 12 мм.

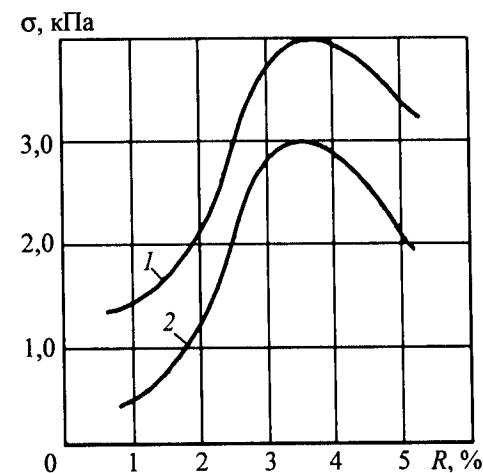


Рис. 1.3. Зависимость прочности σ в зоне конденсации влаги от содержания активирующего реагента R песчано-бентонитовых смесей активированного черкасского бентонита:
1 – 10 % (мас.); 2 – 5 % (мас.)

Тонкое измельчение глины осуществляется в шаровых мельницах типа ШБМ, работающих в замкнутом цикле в режиме, обеспечивающем подсушку глинистой массы теплоносителем до влагосодержания 6...10 %. Мельничный возврат после сепараторов доизмельчается в дезинтеграторе УДА-30.

Продукты тонкого измельчения на шаровых мельницах и дезинтеграторах смешиваются в системе пневмопроводов и винтовых шнеков и подаются в бункера через систему пневмотранспорта.

Промышленный способ активации обеспечивает литейное производство высококачественными активированными бентонитами, применяемыми в условиях автоматизированного и механизированного производства отливок.

Активированные бентонитовые глины по сравнению с природным бентонитом характеризуются улучшенными прочностными характеристиками (рис. 1.3). Прочность песчано-бентонитовых смесей при сжатии определяется температурой потери адсорбированной воды, а прочность при разрыве в зоне конденсации влаги и термическая устойчивость определяются температурой потери внутрикристаллической влаги.

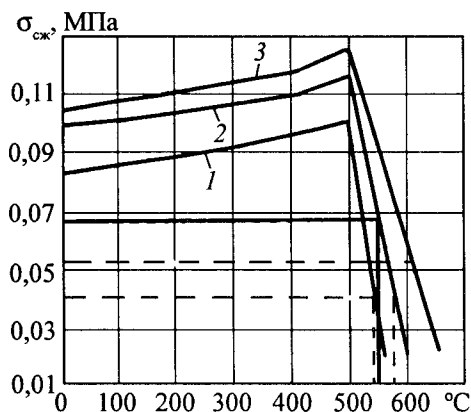


Рис. 1.4. Зависимость прочности при сжатии от температуры, нагрева бентонитов:

1 – черкасского природного; 2 – активированного; 3 – югославского активированного

Активированные бентониты, искусственно переведенные в Na^+ -форму, теряют при нагреве 50 % от первоначальной прочности при более высоких температурах (570...600 °C) по сравнению с природными щелочноземельными бентонитами. Эта характеристика активированных бентонитовых глин позволяет на 10...15 % снизить их расход в единых формовочных смесях.

Природные щелочные бентониты, а также активированные теряют кристаллическую воду при более высокой температуре, чем щелочноземельные разновидности бентонитовых глин (рис. 1.4).

Для приготовления формовочных смесей бентонит используется обычно в порошкообразном виде, хотя с технологической, санитарно-гигиенической и экономической точек зрения этот вариант не является наиболее предпочтительным. Приготовление порошкообразного бентонита связано с значительными затратами на сушку и помол. В процессе сушки возможен пережог части бентонита с ухудшением его технологических свойств. Помол бентонита приводит к снижению его долговечности в тем большей степени, чем выше дисперсность порошка (рис. 1.5).

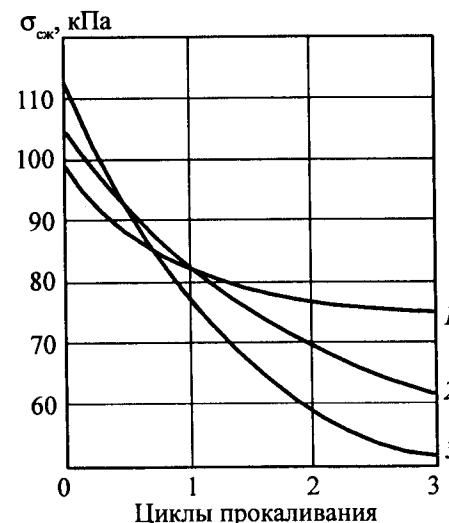


Рис. 1.5. Изменение прочности смесей в зависимости от числа циклов прокаливания и степени дисперсности бентонита:

1, 2 и 3 соответствуют порошкам с остатками на сите 016 82; 63 и 12 % (мас.)

Хотя прочность во влажном состоянии несколько повышается с увеличением степени измельчения, однако резко снижается долговечность бентонита. Кривым 1, 2 и 3 на рис. 1.5 соответствуют бентонитовые порошки с остатками на сите 016, равными 82; 63 и 12 %, а долговечность этих бентонитов составляет соответственно 73, 54 и 45 %. Производство и применение порошкообразного бентонита связано со значительным пылением, что приводит к потерям бентонита и ухудшению санитарно-гигиенических условий на рабочих местах, поэтому наиболее целесообразно использовать бентонит в виде суспензии, полученной из комового бентонита.

1.1.3.3. Контроль качества бентонитовых глин

ГОСТ 28177-89 предусматривает оценку качества бентонитовых глин по следующим показателям: пределу прочности при сжатии во влажном состоянии; пределу прочности при разрыве в зоне конденсации

влаги; термической устойчивости; влагосодержанию и гранулометрическому составу (для порошкообразных бентонитовых глин).

Кроме того, на стадии геологической разведки новых месторождений и при эксплуатационной разведке действующих месторождений предусмотрен контроль качества глин по следующим показателям: содержанию монтмориллонита; сумме и составу обменных катионов; содержанию карбонатов в пересчете на CaCO_3 ; массовой доле сульфидной серы; содержанию железа в пересчете на Fe_2O_3 ; содержанию глинистых частиц; коллоидальности; водопоглощению.

За рубежом для оценки качества бентонитовых глин определяют практически аналогичные показатели, дополнительно регламентируя в стандартах характеристику условий образования и способа производства бентонитов (кальциевые природные, натриевые природные, активированные).

В табл. 1.29 приведены марки бентонитовых глин по ГОСТ 28177-89 и их физико-механические показатели.

Указанные характеристики бентонитовых глин контролируются систематически на предприятии-поставщике и предприятии-потребителе.

Связующую способность бентонитовых глин (их прочностные характеристики) оценивают следующим образом. Глину в порошкообразном виде, отобранную для испытаний, предварительно сушат на противне слоем не более 10 мм при температуре 105... 110 °С в течение 3 ч. Далее готовят 3 кг песчано-бентонитовой смеси, состоящей из 95 частей песка и 5 частей глины, перемешивая ее в течение 2 мин в лабораторных смесителях. Затем добавляют 66...70 см³ воды, закрывают смеситель крышкой и перемешивают увлажненную смесь в течение 20 мин, после чего отбирают образец смеси для определения ее уплотняемости, которая должна быть выше 60 %. Затем продолжают перемешивать смесь в смесителях с открытой крышкой, через каждые 1...2 мин определяя показатели уплотняемости и прочности смеси при сжатии. Испытание прекращают с момента снижения прочности при сжатии. За предел прочности принимают среднее арифметическое результатов трех определений, при которых прочность при сжатии испытуемых образцов будет наибольшей.

В процессе указанного испытания определяют также предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги, для чего отбирают пробу смеси с показателем уплотняемости 45...50 %. Для оценки связующей способности бентонитовых глин используют приборы для определения прочности при сжатии во влажном состоянии и приборы для определения прочности при разрыве в зоне конденсации влаги, укомплектованные специальными гильзами для изготовления образцов.

1.29. Марки бентонитовых глин (по ГОСТ 28177-89) и их физико-механические свойства

Марка	Предел прочности при сжатии, кПа, не менее	Предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги, кПа, не менее	Термическая устойчивость, ед., не менее
П1Т ₁	90	2,8	0,6
П1Т ₂	90	2,8	0,3
П1Т ₃	90	2,8	—
П2Т ₁	90	2	0,6
П2Т ₂	90	2	0,3
П2Т ₃	90	2	—
П3Т ₁	90	1,5	0,6
П3Т ₂	90	1,5	0,3
П3Т ₃	90	1,5	—
П4Т ₁	90	—	0,6
П4Т ₂	90	—	0,3
П4Т ₃	90	—	—
С1Т ₁	70	2,8	0,6
С1Т ₂	70	2,8	0,3
С1Т ₃	70	2,8	—
С2Т ₁	70	2	0,6
С2Т ₂	70	2	0,3
С2Т ₃	70	2	—
С3Т ₁	70	1,5	0,6
С3Т ₂	70	1,5	0,3
С3Т ₃	70	1,5	—
С4Т ₁	70	—	0,6
С4Т ₂	70	—	0,3
С4Т ₃	70	—	—
М1Т ₁	50	2,8	0,6
М1Т ₂	50	2,8	0,3
М1Т ₃	50	2,8	—
М2Т ₁	50	2	0,6
М2Т ₂	50	2	0,3
М2Т ₃	50	2	—

Продолжение табл. 1.29

Марка	Предел прочности при сжатии, кПа, не менее	Предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги, кПа, не менее	Термическая устойчивость, ед., не менее
M3T ₁	50	1,5	0,6
M3T ₂	50	1,5	0,3
M3T ₃	50	1,5	—
M4T ₁	50	—	0,6
M4T ₂	50	—	0,3
M4T ₃	50	—	—

Примечание. Обозначение марок: П – прочная, С – среднепрочная, М – малопрочная; 1 – высокосвязующая, 2 – связующая, 3 – среднесвязующая, 4 – малосвязующая; T₁ – высокоустойчивая; T₂ – среднеустойчивая; T₃ – низкоустойчивая.

Методика определения термической устойчивости бентонитовых глин основана на определении потери прочности при сжатии во влажном состоянии после нагрева. Для испытаний используют две навески порошкообразной глины массой по 200 г, помещенные в две выпарительные чаши. Легким постукиванием по чаше выравнивают поверхностный слой глины и помещают чаши с глиной в предварительно нагретую до температуры 550 °С муфельную печь. Одновременно прокалывают две навески глины в течение 1 ч при температуре 550 °С.

После прокалывания чашу с глиной помещают в эксикатор, выдерживают до комнатной температуры; перемешиванием лопаточкой усредняют прокаленную глину и отбирают для испытаний навеску массой 100 г. Последовательно готовят смеси массой 2 кг с исходной и прокаленной глиной и продолжают испытание для определения предела прочности при сжатии во влажном состоянии по упомянутой выше методике.

Термическую устойчивость вычисляют по формуле

$$T = \frac{\sigma'}{\sigma''},$$

где σ' – предел прочности при сжатии во влажном состоянии по результатам испытания прокаленной глины, Па; σ'' – предел прочности при сжатии во влажном состоянии по результатам испытания исходной глины, Па.

По значениям прочностных характеристик и термической устойчивости определяют марку бентонитовых глин.

При контроле бентонитовых глин, поставляемых в порошкообразном виде, проводят дополнительные испытания по определению гранулометрического состава и влагосодержания бентонитовых порошков.

Метод определения гранулометрического состава порошкообразных глин основан на нахождении количественного распределения частиц по крупности путем сухого отсева на ситах с последующим определением массы полученных классов крупности и вычислением их выхода в процентах от общей массы, взятой для ситового анализа. Используют комплект сит с сетками 04 и 016 по ГОСТ 6613–86. Навеску бентонитовой порошкообразной глины массой 25 г с помощью мягкой кисти протирают последовательно через оба сита, избегая разрушения глинистых частиц.

Остаток на каждом сите взвешивают. Испытания проводят с использованием двух навесок.

Массовая доля остатка на сите, %

$$X = \frac{m_1}{m_2} 100,$$

где m_1 – масса остатка на соответствующем сите, г; m_2 – масса навески, г.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое двух определений.

Метод определения массовой доли влаги порошкообразных бентонитовых глин основан на определении снижения массы после высушивания навески глины при температуре 105...110 °С. Отобранную навеску глины массой 20 г помещают в предварительно высушенную до постоянной массы и взвешенную чашу или бюксу и сушат в сушильном шкафу при температуре 105...110 °С в течение 30 мин. Чашу с навеской взвешивают, затем дополнительно сушат в течение 15 мин. Операцию повторяют до тех пор, пока разность результатов двух последних взвешиваний будет не более 0,02 г. Далее чашу с глиной, высушенной до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Массовую долю влаги, %, определяют параллельно на двух навесках и вычисляют:

$$X = \frac{m - m_1}{m} 100,$$

где m – масса навески глины до высушивания, г; m_1 – масса навески глины после высушивания, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух определений.

По гранулометрическому составу и массовой доле влаги порошкообразные бентонитовые глины должны соответствовать требованиям, указанным в табл. 1.30.

1.30. Требования к порошкообразным бентонитовым глинам по гранулометрическому составу и влажности

Показатель	Норма
Остаток, %, на ситах с размером ячеек, мм, не более:	
0,4	3
0,16	10
Массовая доля влаги, %	6...10

Кроме упомянутых показателей имеются показатели бентонитовых глин (табл. 1.31), испытания по которым рекомендуется проводить периодически, но не реже 1 раза в квартал.

1.31. Химико-минералогические показатели бентонитовых глин

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

Классификационные признаки бентонитовых глин в зависимости от химико-минералогических показателей приведены в табл. 1.32. Указанные показатели контролируют с применением методик, предусмотренных ГОСТ 28177–89.

1.32. Классификационные признаки формовочных бентонитовых глин в зависимости от химико-минералогических показателей

Классификационные признаки	Норма
Массовая доля, %, монтмориллонита:	
высокая	Св.70
средняя	50...70
низкая	30...50
карбонатов в пересчете на CaCO_3 :	
низкая	До 2
средняя	2...5
высокая	5...10
сульфидной серы:	
высокая	0,2...0,3
низкая	До 0,2
железа в пересчете на Fe_2O_3 :	
низкая	До 4
средняя	4...8
высокая	8...12
Концентрация обменных катионов, мг·экв/100 г сухой глины:	
высокая	Св. 80
средняя	50...80
низкая	30...50
Коллоидальность, %:	
высокая	Св. 80
средняя	40...80
низкая	10...40
Водопоглощение, ед.:	
высокое	Св. 6,5
среднее	5,1...6,5
низкое	1...5

Примечание. При суммарном преобладании в обменном комплексе ионов калия и натрия природные бентонитовые глины классифицируются как натриевые (Н), а при суммарном преобладании ионов кальция и магния – как кальцевые (К).

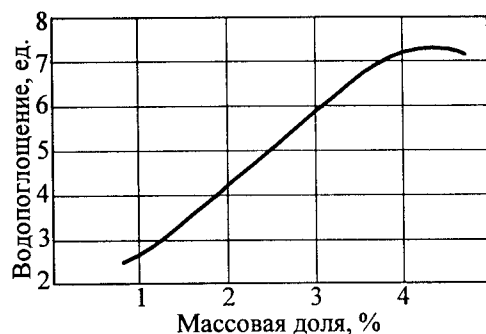


Рис. 1.6. Зависимость водопоглощения от содержания соды

Регламентированный стандартом метод определения предела прочности при разрыве в зоне конденсации влаги в состоянии оптимальной активации основан на определении сопротивления образца разрыву при одностороннем поверхностном нагреве. Для испытания применяют песчано-бентонитовую смесь (массой 3 кг) с показателем уплотняемости 45...50%. Для определения прочности при разрыве в зоне конденсации влаги в состоянии оптимальной активации добавляют в смеситель 10 см³ раствора реагента-активатора (кальцинированной соды), перемешивают смесь в течение 1...3 мин и при повторном достижении показателя уплотняемости 45...50% определяют прочность при разрыве в зоне конденсации влаги. Операцию повторяют до момента снижения прочности при разрыве. Испытания проводят на трех образцах, смесь всех разрушенных образцов возвращается в смеситель.

За прочность при разрыве в зоне конденсации влаги в состоянии оптимальной активации принимают среднее арифметическое результатов трех измерений, при которых прочность в зоне конденсации влаги будет наибольшей.

Систематический контроль прочностных характеристик и термической устойчивости – показателей, определяющих марку бентонитовых формовочных глин, – позволяет судить о поведении этого неорганического связующего материала в отношении образования поверхностных и внутренних дефектов отливок, таких как наросты, подутость, ужимины, земляные раковины.

В качестве оперативного метода контроля активированных бентонитовых порошков используется показатель водопоглощения, характеризу-

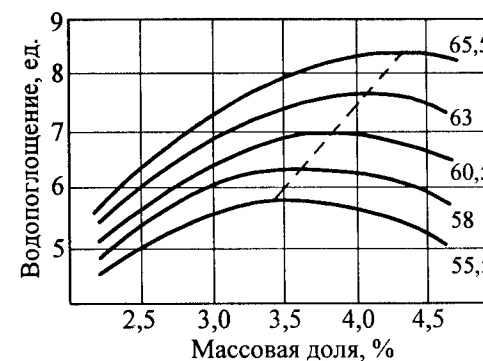


Рис. 1.7. Зависимость водопоглощения от содержания соды при разном содержании монтмориллонита (показано цифрами у кривых в процентах)

ющий степень активации и количество введенной кальцинированной соды. Тарировочный график показан на рис. 1.6 для валовой пробы черкасского бентонита.

Имеется прямая зависимость коэффициента водопоглощения от содержания монтмориллонита в бентоните. Чем выше содержание монтмориллонита, тем выше коэффициент водопоглощения и большее количество соды требуется для оптимальной активации бентонита (рис. 1.7).

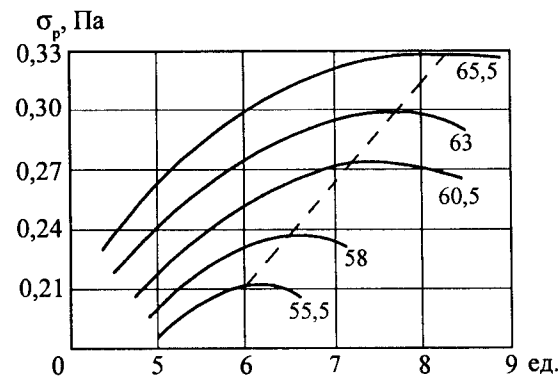


Рис. 1.8. Зависимость прочности в зоне конденсации влаги от водопоглощения. Цифры у кривых – содержание монтмориллонита, %

Зависимость прочности в зоне конденсации влаги от коэффициента водопоглощения для активированных бентонитов с различным содержанием монтмориллонита приведена на рис. 1.8.

Требуемая прочность в зоне конденсации влаги может быть получена только при активации бентонитов с достаточно высоким содержанием монтмориллонита. При снижении содержания в бентоните монтмориллонита прочность в зоне конденсации влаги также снижается независимо от содержания соды. Снижение прочности в зоне конденсации влаги после достижения максимальной величины означает переактивацию бентонита. Таким образом, коэффициент водопоглощения хорошо коррелирует с прочностью в зоне конденсации влаги и количеством введенной соды, т.е. отвечает требованиям контролирующего параметра.

1.1.3.4. Активная глина и методы ее определения

Глинистая составляющая формовочных смесей состоит из неподвергшейся термическому разложению так называемой активной глины и неактивной шамотизированной глины. Последняя не обладает связующими свойствами и является балластом в формовочных смесях.

Для практики важно установить соотношение между содержаниями активной и неактивной глин с целью расчета количества вводимых в смесь освежающих добавок.

Существует определенный предел содержания активной глины в формовочной смеси, при котором данная смесь сохраняет оптимальные физико-механические свойства. Этот предел неодинаков для различных случаев и зависит от: марки применяемого формовочного песка; марки используемой глины; содержания и качества добавок, а также характера изготавливаемых отливок.

В настоящее время еще не разработан прямой метод определения активной глины, позволяющий выделить и взвесить ее. Содержание активной глины в смеси определяется косвенным методом, т.е. через ее влияние на одно или одновременно несколько свойств смеси. При этом выбирается такое свойство, которое зависит только от содержания активной глины. Известно несколько методов определения активной глины.

1. *Метод определения прочности на сжатие и на срез.* Метод основан на том, что для формовочной смеси с одинаковым содержанием сырой глины существует линейная зависимость между прочностью на сжатие и прочностью на срез.

Каждая кривая на рис. 1.9 отвечает заданному содержанию бентонита. Точки на каждой прямой соответствуют разному числу ударов копра и различной влажности (при заданном содержании глины).

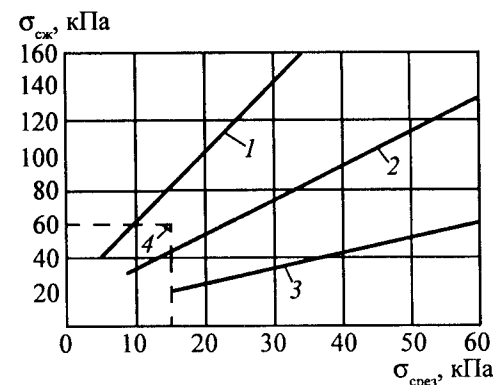


Рис. 1.9. Взаимосвязь между прочностью смесей на сжатие и на срез. Содержание бентонита: 1 – 3 %; 2 – 7 %; 3 – 12 %; 4 – 5 %

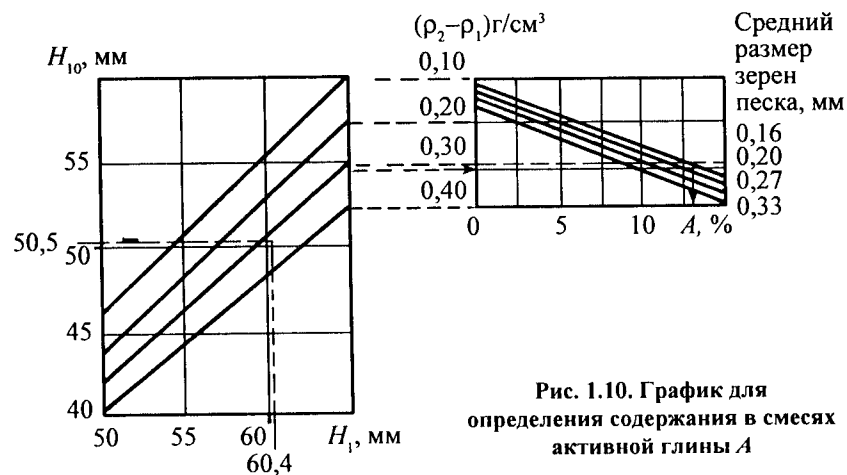
Содержание активной глины определяют так: сначала обычным способом находят прочность смеси на сжатие и на срез. Затем ищут соответствующую точку на графике. Положение этой точки по отношению к прямой укажет содержание активной глины.

2. *Метод определения уплотняемости смесей.* Метод основан на способности смеси уплотняться. Берут 160 г смеси, изготавливают стандартный образец и одним ударом копра его уплотняют. Затем производят еще 9 ударов копра и находят высоту образца H_1 и H_{10} . Далее вычисляют значение плотности образцов, $г/см^3$, по формуле

$$\rho = \frac{160}{19,63 H},$$

где 19,63 – площадь сечения стандартного образца высотой H , $см^2$.

Определение содержания активной глины в смеси осуществляется по графику (рис. 1.10). При построении градуировочных кривых следует учитывать добавки и примеси в формовочной смеси – воду, шамот, каменноугольную пыль, декстрины и другие, а также желательнее брать различное соотношение между активной и шамотизированной глиной.



3. *Адсорбционный метод.* Метод основан на способности глинистых минералов к адсорбции органических красителей и изменению окраски в зависимости от относительной прочности связи катионов основных красителей с поверхностью глинистых частиц. Для этого в 10 г формовочной смеси заливается 150 см^3 раствора метиленового голубого. После взбалтывания и центрифугирования 5 см^3 отцентрифугированного раствора отливается в мерную колбу емкостью 100 мл и доводится дистиллированной водой до уровня заданной метки. Полученный разведенный раствор просматривается в кювете фотоэлектрического колориметра при светофильтрах с заданной длиной волны монохроматического света λ . Далее на графике строятся прямые зависимости оптической плотности от концентрации метиленового голубого в растворе для светофильтров с заданной длиной волны. По этому графику определяется содержание в смеси активной глины A (рис. 1.11).

Обращается внимание на то, что глины разных минералогических групп по-разному адсорбируют красители. По степени уменьшения адсорбционной способности глины располагаются в следующий ряд: монтмориллонитовые, гидрослюдистые, каолиновые. Эту особенность глин следует учитывать при построении градуировочного графика.

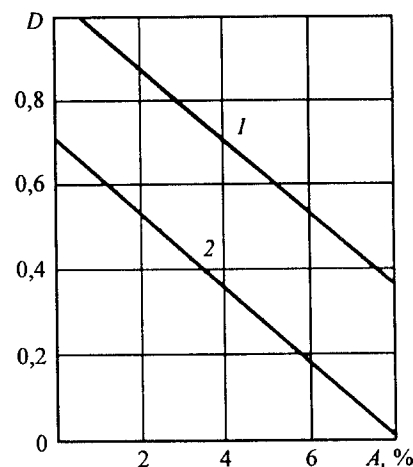


Рис. 1.11. Зависимость содержания активной глины A в смеси от оптической плотности раствора D :
1 – 0,24%-ный раствор, $\lambda = 610 \text{ мкм}$;
2 – 0,16%-ный раствор, $\lambda = 610 \text{ мкм}$

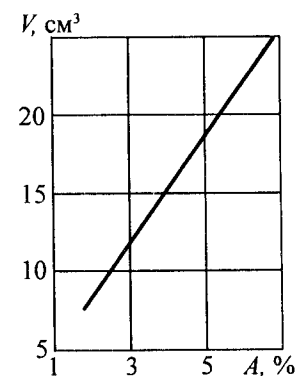


Рис. 1.12. Зависимость объема поглощенного красителя от содержания глины

4. *Ускоренный метод.* Для ускоренного определения активной глины в формовочной смеси можно использовать титрование метиленовым голубым в присутствии серной кислоты. Для этого предварительно строят тарировочный график зависимости объема V поглощенного красителя (метиленового голубого) от процентного содержания активной глины A (рис. 1.12).

Навеску испытуемой смеси (5 г) помещают в колбу вместимостью 0,5 л, доливают 50 мл дистиллированной воды, кипятят 5 мин, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 2 мл 5-нормального раствора серной кислоты H_2SO_4 и тщательно перемешивают. После этого добавляют по 1 мл метиленового голубого (приготовленного из расчета 3,74 г на 1 л дистиллированной воды) до появления светло-зеленого ореола вокруг пятна от раствора смеси с метиленовым голубым, нанесенного стеклянной палочкой на фильтровальную бумагу. Если ореол утвердился, то добавление метиленового голубого прекращают. По количеству израсходованного метиленового голубого находят по графику количество активной глины. Содержание активного бентонита определяют по ГОСТ 23409.14–78.

1.1.4. Противоужимные добавки

В производстве отливок на автоматических линиях в составах формовочных смесей в качестве стабилизатора влажности и противоужимной добавки используются крахмалсодержащие материалы, из которых наиболее широкое применение получил экструзионный крахмалсодержащий реагент (ЭКР). Механизм действия ЭКР заключается в том, что сухой ЭКР, введенный в формовочную смесь, отбирает на себя имеющийся в смеси избыток влаги, давая возможность глинистому связующему, в частности бентониту, развить максимальную связующую способность, так как избыточная влага снижает прочность смесей. Влияние ЭКР на свойства формовочных смесей при использовании различных бентонитов, массовая доля которых составила 5 %, показано в табл. 1.33 и на рис. 1.13...1.15.

В смесях на неактивированных бентонитах ЭКР повышает в 1,5...2,5 раза прочность в зоне конденсации влаги и снижает в 2...3,5 раза осыпаемость, при этом улучшаются формуемость, текучесть, уплотняемость.

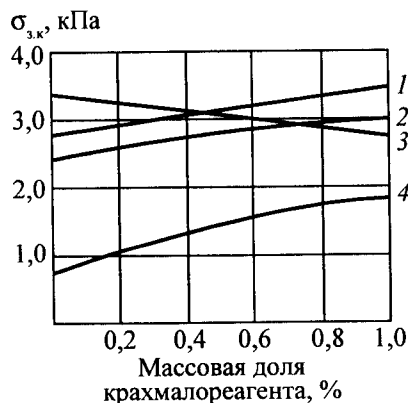


Рис. 1.13. Изменение прочности в зоне конденсации влаги от содержания крахмалореагента: бентониты: 1 — черкасский активированный; 2 — асканский; 3 — болгарский активированный; 4 — черкасский неактивированный

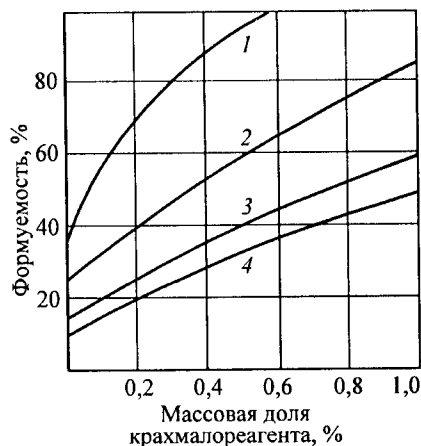


Рис. 1.14. Изменение формуемости от содержания крахмалореагента: бентониты: 1 — болгарский активированный; 2 — асканский; 3 — черкасский неактивированный; 4 — черкасский активированный

1.33. Составы и свойства единых формовочных смесей с ЭКР

Бентонит, использованный в смеси	Массовая доля крахмаломатериала, %	Показатели свойств смесей						Газопроницаемость, ед.	
		Влажность, %	Прочность на сжатие, кПа	Прочность в зоне конденсации, кПа	Уплотняемость, %	Текучесть, %	Формуемость, %		Осыпаемость, %
Дашуковский неактивированный	0	2,1	44	0,7	64	41	15	0,51	175
	0,2	2,2	45	0,9	60	51	20	0,32	180
	0,5	2,2	46	1,2	59	52	42	0,26	180
	1,0	2,2	46	1,65	58	53	60	0,20	210
Дашуковский активированный	0	2,2	54	2,8	57	50	10	0,35	180
	0,2	2,3	54	2,8	58	49	13	0,53	182
	0,5	2,2	60	3,1	53	51	32	0,86	210
	1,0	2,2	50	3,4	60	47	50	0,97	210
Дашуковский неактивированный	0	1,85	58	0,5	61	45	29	1,13	193
	0,2	1,8	63	0,75	58	55	65	0,95	200
	0,5	1,85	56	1,2	56	53	80	0,77	208
	1,0	1,9	48	1,4	58	43	74	0,51	218
Аксанский	0	2,2	44	2,5	56	45	26	0,79	190
	0,2	2,2	48	2,6	57	48	35	1,44	188
	0,5	2,2	48	2,8	57	48	55	0,39	180
	1,0	2,2	46	3,0	51	50	86	0,40	210

Бентонит, использованный в смеси	Массовая доля крахмаломодификатора, %	Показатели свойств смесей						Газопроницаемость, ед.	
		Влажность, %	Прочность на сжатие, кПа	Прочность в зоне конденсации, кПа	Уплотняемость, %	Текучесть, %	Формуемость, %		Осыпаемость, %
Болгарский активированный	0	2,25	64	3,3	63	43	35	0,5	190
	0,2	2,2	74	3,3	60	50	72	0,6	220
	0,5	2,15	83	3,1	49	56	98	0,6	212
	1,0	2,2	82	2,9	40	56	100	1,2	206
Болгарский активированный	0	1,8	63	3,0	57	51	92	1,6	208
	0,2	1,8	98	2,9	46	54	99	2,1	215
	0,5	1,9	90	2,9	41	61	100	2,3	212
	1,0	1,9	84	2,8	32	62	100	3,5	202
Горбский неактивированный	0	1,8	56	0,6	46	60	90	7,12	200
	0,5	1,8	56	0,9	44	58	100	1,97	175
Горбский активированный	0	1,7	71	1,8	44	59	95	3,56	198
	0,5	1,7	71	2,1	44	64	100	1,73	188

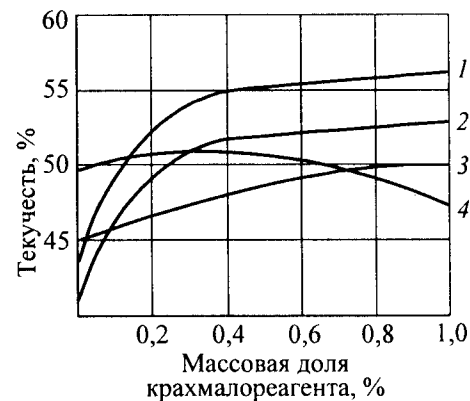


Рис. 1.15. Изменение текущей способности от содержания крахмалореагента: бентониты: 1 – болгарский активированный; 2 – черкасский неактивированный; 3 – асканский; 4 – черкасский активированный

В смесях на активированных или природных натриевых бентонитах эффективность ЭКР в отношении повышения прочности в зоне конденсации влаги значительно ниже (15...25 %). Это объясняется тем, что такие бентониты сами по себе обеспечивают высокие показатели прочности в зоне конденсации влаги (до 4 кПа), поскольку процесс активации бентонитов предусмотрен именно для улучшения этого параметра. Более того, для активированного болгарского бентонита наблюдается незначительное снижение прочности в зоне конденсации влаги – с 3,3 до 3,1 кПа при оптимальной массовой доле 0,5 %.

При использовании активированных болгарского и черкасского бентонитов наблюдается некоторое увеличение осыпаемости смесей при введении ЭКР, хотя числовые показатели при этом не превышают допустимых для песчано-бентонитовых смесей предельных значений, а также существенно снижается ее уплотняемость.

Оптимальная уплотняемость для единых формовочных смесей должна находиться в пределах 40 ± 5 %. Производственный опыт показал, что более целесообразно сравнивать формовочные смеси при одинаковой уплотняемости. Так, смесь на болгарском активированном бентоните (см. табл. 1.33) без ЭКР имеет уплотняемость 63 %, а при введении ЭКР в количестве 1 % уплотняемость составляет 40 %, при этом осыпаемость этих смесей имеет показатели соответственно 0,5 и 1,2 %. Эти сме-

1.34. Свойства смесей при различных способах введения ЭКР

Способ применения ЭКР	Время выдержки суспензии, ч	Показатели свойств смесей						Уплотняемость, %	Формуемость, %	Осыпаемость, %
		Влажность, %	Газопроницаемость, ед.	Прочность на сжатие, кПа	Прочность в зоне конденсации влаги, кПа	Текучесть, %	Прочность, %			
Сухой		1,8	220	65	0,9	56	46	98	2,2	
	Без выдержки	1,8	240	60	1,6	58,6	47	98	1,3	
	3	1,8	225	62	1,2	55	42	98,5	1,6	
Суспензия	6	1,8	220	62	1,15	52,8	45	99	1,8	
	24	1,7	250	60	1,1	53,4	41	100	1,65	
После первой сушки										
Сухой		1,8	210	70	0,95	56	47	96	1,2	
Суспензия	Без выдержки	1,7	210	66	1,4	58	43	98	1,6	
	24	1,7	205	66	1,0	60	42	100	2,75	
После второй сушки										
Сухой		1,7	215	76	1,0	65	38	100	3,5	
Суспензия	Без выдержки	1,7	210	72	1,2	61	43	100	3,2	
	24	1,7	210	76	1,0	71	30	100	5,7	
После третьей сушки										
Сухой		1,7	205	84	1,2	67	32	100	5,2	
Суспензия	Без выдержки	1,7	210	76	1,2	65	38	100	4,6	
	24	1,8	210	70	0,95	62	40	100	3,6	

си можно привести к одинаковой уплотняемости (63 %) добавлением влаги в смесь, содержащей 1 % ЭКР, тогда и осыпаемость этой смеси значительно снизится. Характерны в этом отношении примеры смесей на горбском бентоните. При одинаковой уплотняемости (44...46 %) смеси с ЭКР имеют значительно ниже (в 2...3 раза) осыпаемость, чем без него, как на активированном, так и на неактивированном бентоните. У смесей на активированных и неактивированных бентонитах при введении ЭКР улучшаются показатели формуемости, текучести и уплотняемости. Как уже отмечалось, наиболее целесообразно использовать бентонит в виде суспензии. В этом случае ЭКР с целью упрощения технологического процесса предпочтительно также вводить в суспензию.

Влияние предварительного замачивания ЭКР водой на свойства формовочных смесей по сравнению с использованием его в сухом виде показано в табл. 1.34. Суспензию готовили из расчета содержания в смеси 0,5 % ЭКР и 1,7...1,8 % воды с временем выдержки 0; 3; 6 и 24 ч.

После каждого цикла испытаний смеси высушивали и снова приготавливали в бегунах с добавлением воды, имитируя обороты смеси.

Из табл. 1.34 следует, что ЭКР может быть использован в любом из опробованных вариантов, так как его эффективность действия в повторных замесах практически не ухудшается. Некоторое увеличение осыпаемости смесей после второй и третьей сушек связано со снижением уплотняемости этих смесей по сравнению с исходными, что имеет место при использовании ЭКР как в сухом виде, так и в виде суспензии.

В производственных смесях отношение бентонита к ЭКР может составлять от 5 до 25 в зависимости от развеса отливок и вида сплава. В суспензиях на неактивированном бентоните введение ЭКР в указанных отношениях не оказывает отрицательного влияния на вязкость суспензий. Введение ЭКР в суспензии на активированных бентонитах приводит к их несущественному загущению при сохранении текучести суспензии. Применение НТФ (нитрилотриметилфосфоновой кислоты) или других понизителей вязкости позволяет получить 25%-ные суспензии на активированных бентонитах при одновременном содержании в них необходимого количества крахмалореагента. Снижение склонности смесей к ужиминообразованию можно оценить по времени появления трещин на образцах при мгновенном нагреве. Образцы с полусферической (радиус 25 мм) поверхностью набивают 10 ударами груза на лабораторном копре. Количество ударов увеличено по сравнению с набивкой стандартных образцов с целью создания более жестких условий испытания. При испытании образцы помещаются в предварительно нагретый до 900 °С дилатометр и

выдерживаются до появления на их поверхности первых трещин. Это время характеризует устойчивость той или иной смеси против ужинообразования. Смеси содержали (% , мас.): кварцевый песок – 95, черкасский бентонит – 5, воду – 2,7 без добавки или с добавкой 0,5 % крахмалореагента.

Результаты испытаний приведены в табл. 1.35.

1.35. Склонность формовочных смесей к трещинообразованию

Характеристика смеси	Плотность набивки, ед.	Время появления трещин, с
На неактивированном бентоните без ЭКР	65	28
На неактивированном бентоните с ЭКР	73	54
На активированном бентоните без ЭКР	78	50
На активированном бентоните с ЭКР	80	70
На неактивированном бентоните с целлолигнином	70	58
На активированном бентоните с целлолигнином	78	75

Введение в смесь на неактивированном бентоните 0,5 % ЭКР по эффективности предотвращения образования ужимин сопоставимо с применением активированного бентонита (54 и 50 соответственно). Не менее эффективна добавка крахмалореагента и в смеси на активированном бентоните (50 и 70 соответственно без добавки и с добавкой ЭКР).

Таким образом, экструзионный крахмалсодержащий реагент является универсальной добавкой в единые формовочные смеси, обеспечивающей стабилизацию влажности и структурно-технологических свойств смесей и их устойчивость к ужинообразованию. Массовая доля крахмалистых материалов в смесях составляет: для чугунного литья 0,1... 0,5 %, для стального – 0,3... 1,0 %.

ЭКР является пищевым продуктом, так как он получается из кукурузного зерна. Это вызывает определенные сложности при его хранении и использовании. Поэтому литейщики стремятся использовать в качестве

противоужиминных добавок непищевые материалы – агримус, древесную муку, асбест и т.п.

На практике наиболее хорошо зарекомендовал себя в качестве противоужиминной добавки формовочный целлолигнин, который получается при переработке дубового сырья после извлечения из него дубового дубильного экстракта (химзавод г. Шумерля, Чувашия). По ТУ 2.043.0224659.032–92 к целлолигнину предъявляются следующие требования: внешний вид – однородная, волокнистая масса темнокоричневого цвета; массовая доля влаги – не более 52,0 %; массовая доля золы – не более 2,0 %.

Целлолигнин можно вводить в смесь в исходном состоянии (влажность около 50 %), в высушенном (влажность около 6 %) и в виде водной суспензии. Свойства смесей при различных способах введения целлолигинина приведены в табл. 1.36. Для сравнения приведены также смеси с добавкой и с добавкой 0,5 % ЭКР. Количество целлолигинина в смеси установлено из расчета его одинакового с ЭКР содержания по сухому веществу. Количество вводимой добавки 0,5 % принято, исходя из максимального содержания ЭКР в смесях для чугунных отливок. Независимо от способа введения целлолигинина, в том числе в суспензию, его действие на технологические свойства смесей аналогично действию ЭКР, а именно: как и ЭКР, целлолигнин в той или иной мере повышает газопроницаемость, прочность на сжатие и прочность в зоне конденсации влаги, текучесть и формуемость, улучшает уплотняемость и снижает осыпаемость формовочных смесей.

1.36. Свойства смесей с добавками ЭКР и целлолигинина (ЦЛ) при различных способах его введения

Свойства смесей	Смесь без добавок	ЭКР в сухой песок (0,5 %)	Исходный ЦЛ в сухой песок (0,75 %)	Исходный ЦЛ в составе воды (0,75 %)	Высушенный ЦЛ в сухой песок (0,5 %)
Влажность, %	1,7	1,7	1,7	1,7	1,75
Газопроницаемость, ед.	180	196	195	198	190
Прочность на сжатие, кПа	79	88	90	92	90

Продолжение табл. 1.36

Свойства смесей	Смесь без добавок	ЭКР в сухой песок (0,5 %)	Исходный ЦЛ в сухой песок (0,75 %)	Исходный ЦЛ в составе воды (0,75 %)	Высушенный ЦЛ в сухой песок (0,5 %)
Прочность в зоне конденсации влаги, кПа	0,65	0,86	0,86	0,85	0,85
Уплотняемость, %	49	42	45	47	48
Насыпной вес, г/см ³	148	164	158	152	150
Текучесть, %	55,4	67	65	69	63,7
Формуемость, %	60	100	95	98	98
Осыпаемость, %, сразу	3,7	3	2,6	2,9	2
Осыпаемость, %, через 30 мин	14	9,2	9	8,4	9,4

Целлолигнин обеспечивает более высокую, чем ЭКР, устойчивость смесей к образованию трещин как на неактивированном (54 и 58 с), так и на активированном (70 и 75 с) бентонитах (см. табл. 1.35), что объясняется, по-видимому, волокнистой структурой целлолигина, которая обеспечивает лучшую связность между песчинками при высокой температуре.

1.1.5. Вода в формовочных смесях

1.1.5.1. Механизм взаимодействия воды с компонентами смеси

Вода является одним из важнейших компонентов песчано-бентонитовых смесей, поэтому к ее качеству должны предъявляться высокие требования. Структура воды (H₂O) обусловлена строением молекулы воды (рис. 1.16), в которой три ядра образуют равнобедренный треугольник с двумя протонами (ядра H) в основании [14].

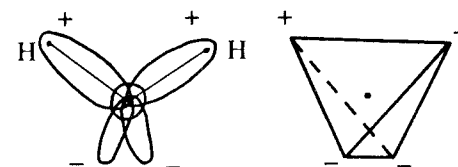


Рис. 1.16. Модель молекулы воды

Три ядра окружены десятью электронами, два из которых движутся вблизи ядра кислорода. Состояние остальных восьми электронов может быть описано как движение по четырем вытянутым эллиптическим орбитам. Оси двух из этих орбит направлены вдоль связей О-Н, и, таким образом, угол между ними близок тетраэдрическому. Оси двух других орбит лежат приблизительно в плоскости, проходящей через ядро кислорода и перпендикулярной к плоскости НОН. Угол между направлениями этих двух орбит также близок к тетраэдрическому, так что оси четырех эллиптических орбит направлены к вершинам тетраэдра, с электронным центром в центре молекулы воды. Электроны движутся по орбитам попарно. С протонами (H), находящимися внутри двух орбит, связано два полюса положительных электрических зарядов в периферической части молекулы воды. Электроны, движущиеся по двум другим орбитам, образуют так называемые уединенные пары, которые обуславливают два полюса отрицательных зарядов молекулы воды.

Полярные молекулы – диполи – характеризуются величиной дипольного момента

$$M = er,$$

где e – абсолютная величина заряда, сосредоточенного на конце диполя; r – расстояние между центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов диполя.

В неполярной молекуле центр тяжести всех положительных и центр тяжести всех отрицательных зарядов совпадают. В полярной молекуле центры тяжести зарядов не совпадают. Общий дипольный момент сложной молекулы складывается из отдельных групповых моментов, как это показано на рис. 1.17 для метилового спирта (CH₃OH).

Вода является наиболее полярной жидкостью. Величина дипольного момента молекулы воды равна 1,87 Дебая. К неполярным и слабополярным жидкостям относятся предельные углеводороды, нефтяные фракции (бензол, толуол, бензин и др.). Спирты занимают промежуточное положение.

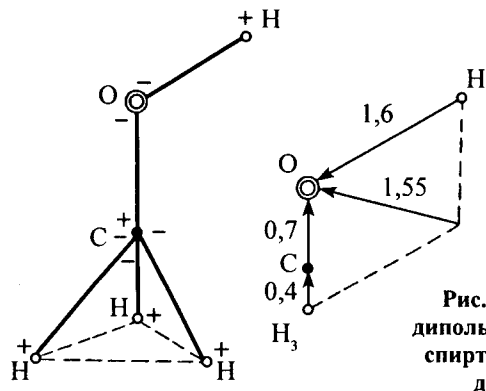


Рис. 1.17. Сложение общего дипольного момента метилового спирта (CH_3OH) из групповых дипольных моментов

Полярность молекулы воды и наличие двойного электрического слоя на мицеллах глинистого связующего обуславливают формирование прочности сырых песчано-глинистых смесей. Коллоидные кварцевые частицы в щелочной среде бентонита также имеют двойной электрический слой.

Строение коллоидной мицеллы кварца представлено на рис. 1.18 [6].

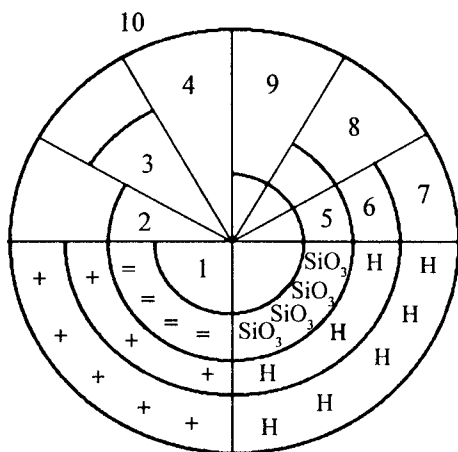


Рис. 1.18. Строение коллоидной мицеллы кварца:

- 1 – ядро мицеллы (SiO_2); 2 – гранула; 3 – частица; 4 – мицелла; 5 – потенциалопределяющие ионы; 6 – неподвижный слой, неотдиссоциированные ионы; 7 – диффузионный слой, отдиссоциированные ионы; 8 – компенсирующие ионы; 9 – двойной электрический слой; 10 – интермицеллярный раствор

Мицелла состоит из ядра, на поверхности которого расположены два слоя из двух противоположно-заряженных ионов. Внутренние называют потенциалопределяющими, а внешние – компенсирующими ионами. Потенциалопределяющие ионы обычно имеют отрицательные электрические заряды, а компенсационные – такое же количество положительных. Компенсационные ионы называют обменными или поглощенными катионами. Сумма этих катионов составляет емкость обменных катионов.

Значительная часть поглощенных катионов расположена рядом с потенциалопределяющими ионами. Эта часть образует неподвижный слой ионов. Небольшая часть поглощенных катионов, расположенная на некотором расстоянии от потенциалопределяющих ионов, образует так называемый диффузионный слой, внешняя окружность которого обозначает и границу мицеллы, и границу диффузионного слоя.

Ядро мицеллы вместе с потенциалопределяющими ионами называют гранулой, гранулу вместе с неподвижным слоем компенсирующих ионов называют частицей. Число отрицательных зарядов у частицы (т.е. не учитывая ионы в диффузионном слое) превышает число положительных, поэтому частица имеет отрицательный заряд.

Величина зарядов пропорциональна электрокинетическому потенциалу и определяется разницей между числом зарядов у частицы и у гранулы. Чем больше диффузионный слой, тем выше заряд частицы. Вообще, число положительных и отрицательных зарядов в мицелле одинаково, т.е. она является электрически нейтральной. Диффузионный слой ионов и, соответственно, электрокинетический потенциал появляются только во влажной среде, например в суспензиях, сырых формовочных смесях. Если смесь высыхает, то ионы диффузионного слоя переходят в неподвижный слой, а соприкасающиеся частицы могут соединиться друг с другом.

Вода, содержащаяся в коллоидных системах, подразделяется на свободную и связанную. Связанная вода, в свою очередь, делится на прочно-связанную и рыхлосвязанную. Прочносвязанная вода – это гигроскопическая и максимальная гигроскопическая вода. Гигроскопическая вода – это вода, которая удерживается воздушно-сухой смесью, она может быть удалена только путем длительной выдержки при температуре 105°C , а ее содержание зависит от влажности воздуха. Максимальная гигроскопическая вода – это вода, которая поглощается при относительной влажности атмосферы около 96 %. Количество максимальной гигроскопической воды зависит от размера частиц, химического и минералогического состава, количества и состава поглощенных катионов и содержащихся солей.

Толщина пленки прочно связанной (ориентированной или адсорбированной) воды на поверхности частиц (коллоидов) составляет 12,5 нм, что соответствует 4...10 молекулярным слоям. Радиус молекулы воды (половина расстояния между ближайшими молекулами) составляет 0,14 нм. У натриевого монтмориллонита пленка ориентированной воды может достигать 10 нм, т.е. 35...40 молекулярных слоев, а у кальциевого она равна лишь 1,5 нм.

Притяжение воды поверхностными молекулами частиц вызывается силами Вандер-Ваальса. На рис. 1.19 представлено расположение молекул воды вблизи поверхности коллоидов и ионов.

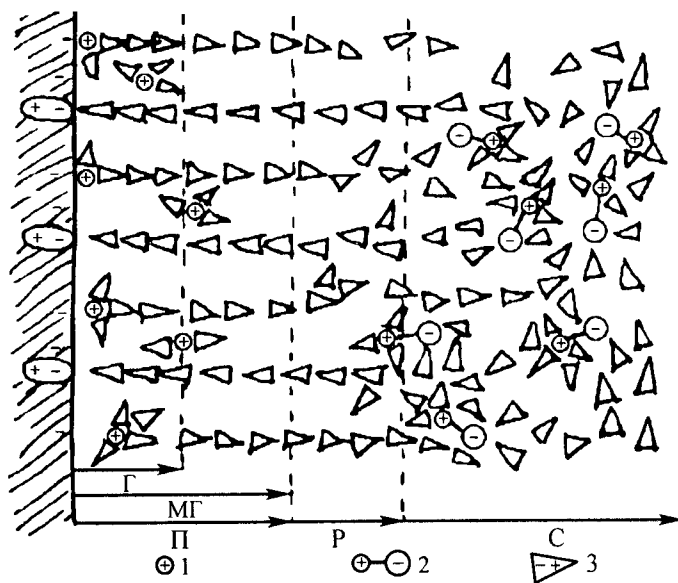


Рис. 1.19. Расположение молекул воды на поверхности коллоидных частиц:

Г – гигроскопическая вода; МГ – максимальная гигроскопическая;
 П – прочносвязанная; Р – рыхлосвязанная; С – свободная;
 1 – поглощенные катионы; 2 – анионы и катионы солей;
 3 – молекулы воды

Молекулы воды непосредственно у поверхности располагаются строго ориентированно, при этом чем больше отдиссоциированных катионов, тем больше гидратация. Второй слой состоит из хорошо ориентированных молекул, и частично из слабо ориентированных, что объясняется ослаблением действия сил притяжения. Строгой границы между первым и вторым слоями нет.

Третий слой также содержит ориентированные молекулы, но ориентация их менее строга. Рыхлосвязанная вода образует водный слой поверх прочносвязанной воды и удерживается слабее, чем прочносвязанная вода. Приведенные физико-химические представления хорошо объясняют ряд процессов, происходящих при изготовлении литейных форм.

В суспензии (глинистой или бентонитовой) слипание в агрегаты обусловлено вандер-ваальсовыми силами притяжения молекул поверхности частиц. Эти силы быстро уменьшаются с удалением частиц друг от друга (например, в разбавленных суспензиях). Для слипания необходимо расстояние между частицами порядка тысячных долей микрона. Этому препятствуют ионные и молекулярные слои на поверхности частиц, которые обладают расклинивающим действием. В условиях высокой концентрации частицы суспензии оказывают друг на друга значительные контактные давления, в результате чего ионные и молекулярные слои не могут достаточно эффективно защищать частицы от слипания. При этом образуются коагуляционные (по классификации П.А. Ребиндера [22]) структуры (рис. 1.20).

Такие структуры характерны для плохотекучих бентонитовых суспензий. Хотя частицы дисперсной фазы в коагуляционных структурах и сохраняют известную самостоятельность, однако структурирование системы приводит к более высоким значениям предельного напряжения сдвига. Скорость расслоения таких систем является функцией структурной прочности, которая в большой степени зависит от объемного содержания дисперсной фазы.

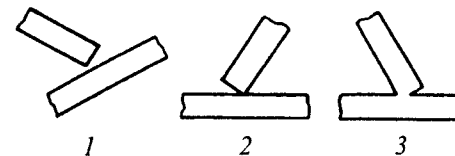


Рис. 1.20. Виды контактов в дисперсных структурах:

1 – коагуляционные; 2 – точечные; 3 – фазовые

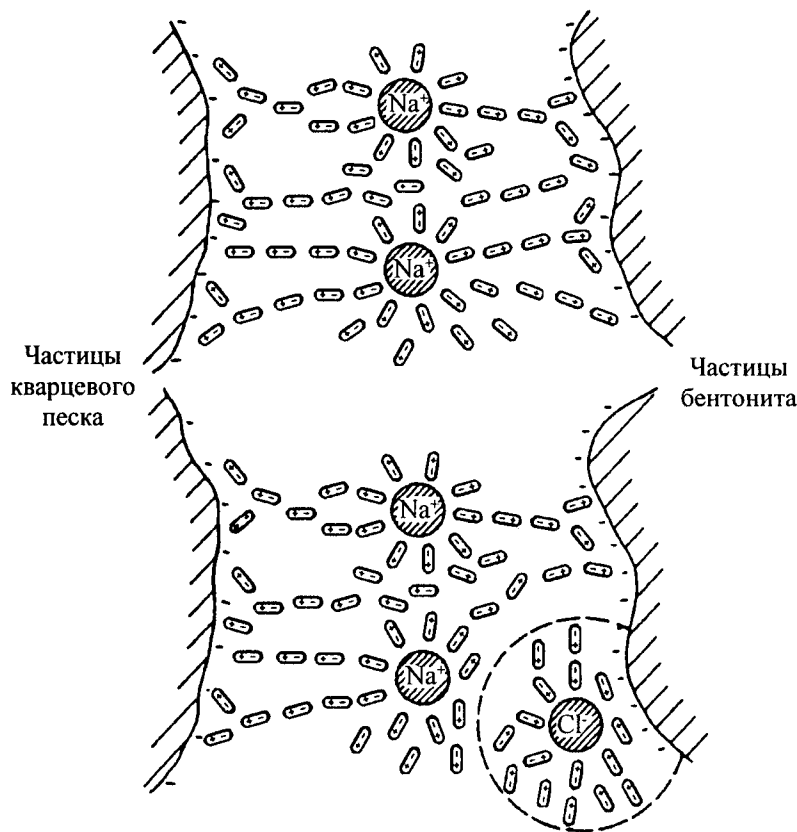


Рис. 1.21. Мостиковые связи между частицами бентонита и кварца

Точечные и фазовые структуры, в противоположность коагуляционным, являются фиксированными и могут образоваться при формировании прочности смесей в сырых и высушиваемых или спекаемых формах.

С учетом изложенных представлений можно несколько по-иному подойти к объяснению известного действия мостиковых связей по Д. Бенешу, а именно не "бентонит – мостиковая связь – бентонит", а "бентонит – мостиковая связь – кварцевое зерно", что более соответствует механизму формирования прочности сырых песчано-бентонитовых форм (рис. 1.21).

Но и при этой версии мостиковых связей качество применяемой воды для формовочных смесей должно строго контролироваться. Так, анионы хлора обычной поваренной соли, попадая в интермицеллярную зону, нарушают ориентацию диполей воды (см. рис. 1.21) и снижают прочность формовочной смеси в зоне конденсации влаги. Для повышения качества или изменения свойств воды применяют различные методы ее активации, в том числе связанные с особенностями строения молекулы воды.

1.1.5.2. Активация воды

В последние годы появились сведения о применении активированной воды в различных технологических процессах. При изготовлении керамических форм по выплавляемым моделям предлагается [7] разбавлять жидкое стекло водой, подвергнутой электролитической активации. В воду предварительно вводят 0,01...0,1 % (мас.) хлорида натрия, заливают ее в устройство, схема которого показана на рис. 1.22, и подвергают электролитической активации в течение 5...25 мин при величине постоянного тока 1...10 А и напряжении 6...60 В.

Ток подводится через графитовые электроды 1. При этом на катоде выделяется газообразный H_2 , а на аноде Cl_2 и O_2 . Мембрана 2 из брезента разделяет емкость на секции А и В, препятствуя смешиванию катодной и анодной воды. У катода накапливаются ионы H^+ , и вода приобретает

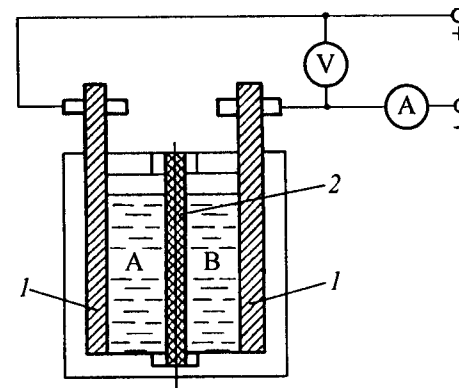


Рис. 1.22. Схема установки для электролитической активации

потенциал, равный 800...1200 мВ, а у анода электродный потенциал составляет (-800) ... (-1200) мВ. Обычная техническая вода с рН = 7 имеет потенциал 120...200 мВ. Таким образом, в данном случае степень активации воды оценивается по электродному потенциалу. Хотя при данном способе активации происходит также изменение и рН воды, однако оценивать степень активации по этому показателю нельзя, так как понижение или увеличение показателя водородных ионов воды (рН) путем добавления кислоты или щелочи не приводит к заметному изменению электродного потенциала.

Вода, получаемая в секциях А и В, используется для приготовления жидкостекольного связующего при изготовлении керамических форм по выплавляемым моделям. В качестве наполнителя суспензии использовали пылевидный кварц марки КП-3. Вязкость суспензии по ВЗ-4 составляет 35...40 с. Четырехслойные образцы (закреплялись в водном растворе алюмохлорида плотностью 1,27 г/см³) испытывали на изгиб при 900 °С. Применение активированной воды позволяет на 15...60 % повысить прочность образцов в горячем состоянии, снизить брак стальных отливок с 6,3 до 3,5 %.

В жидких самотвердеющих смесях на основе технических лигносульфонатов в качестве отвердителя используется бихромат калия с добавкой соляной и ортофосфорной кислот. Исключение указанных кислот из состава смеси может быть обеспечено за счет использования электрохимически активированной воды с показателем рН 1,2...1,4 [26]. Электрохимическая активация осуществляется в анодной камере диафрагменного электролизера при величине постоянного тока 1...10 А и напряжении 6...60 В до достижения рН 1,2...1,4 и редокс-потенциала 800...900 мВ. Введение в смесь активированной воды позволяет создать необходимую кислую среду для ускорения процесса окисления лигносульфоната бихроматами.

Использование активированной воды не требует применения специальных некорродирующих материалов и оборудования, улучшает санитарно-гигиенические условия труда.

Состав жидкой самотвердеющей смеси, % (мас.): технический лигносульфонат (плотностью 1,16...1,18 г/см³) 5,5...6,5; бихромат калия 0,42...0,45, перманганат калия 0,05...0,06, электрохимически активированная вода (с показателем рН 1,2...1,4) 2,4...2,8, огнеупорный зернистый материал на основе кремнезема – остальное.

При изготовлении отливок из цветных и благородных сплавов используют наливные смеси на основе гипса. Важной проблемой при полу-

чении этих смесей является повышение текучести и замедление скорости отверждения высокопрочных сортов гипса при сохранении требуемой прочности. Для решения указанной проблемы предложено [26] для затворения гипса использовать воду, предварительно активированную в зоне положительного электрода униполярного электроактиватора до рН 2,5...2,8. Такая вода способствует снижению растворимости гипса-полугидрата и тем самым замедлению процесса его схватывания, а также нейтрализует щелочные окислы, присутствующие в виде примесей в кремнеземистом наполнителе.

Сочетание лигносульфонатов, присутствующих в наливной смеси, с активированной водой дает эффект пластифицирования и разжижения суспензии, что обеспечивает снижение водопотребности смеси до 0,33...0,37 л/кг при одновременном повышении массовой доли гипса в сухой составляющей до 23...25 %. Затвердевание форм происходит в течение 22...29 мин. Кроме того, активированная вода является для лигносульфонатов эффективным пеногасителем, что уменьшает воздухоовлечение в смесь, обеспечивая улучшение чистоты поверхности отливок.

Оптимальный состав наливной смеси, % (мас.): гипс α -модификации 13...18; жидкий концентрат лигносульфонатов 0,1...0,4; вода, предварительно активированная в униполярном электроактиваторе до рН 2,5...2,8, 25...27; наполнитель (динас, кварц, кристаболит порошкообразные) – остальное.

Известна [26] магнитная обработка воды и суспензии в условиях работы автоматической линии. Обработка осуществлялась в устройстве с постоянными магнитами, создающими магнитную индукцию 0,17...0,34 Тл. Отмечено улучшение формуемости, эффективности смешивания и качества поверхности отливок, а также повышение прочности смеси на растяжение, что позволило снизить содержание бентонита в смеси на 30 %.

1.1.6. Оптимизация контроля качества формовочных материалов

Очевидно, что многие параметры, характеризующие как свойства исходных материалов, так и свойства формовочных смесей, могут быть взаимозависимы, поэтому установление оптимального количества контролируемых показателей качества является важной практической задачей. Одним из способов определения оптимального количества показателей, подлежащих контролю, является метод корреляционного анализа

зависимости показателей качества по значениям коэффициентов парной корреляции между отдельными показателями качества продукции [23].

Оптимальное количество показателей должно отвечать следующим требованиям:

- отражать основные характеристики качества продукции;
- гарантировать качество продукции по всем показателям в соответствии с требованиями нормативно-технической документации;
- обеспечить снижение затрат на осуществление технического контроля.

Значения показателей качества, зависящих от определяемых показателей, могут контролироваться косвенным путем по графикам зависимости.

Основой для определения коэффициентов парной корреляции служат статистические данные показателей качества продукции.

Статистические данные показателей качества представляются в виде матрицы

$$Y = \begin{bmatrix} Y_{11} & Y_{12} & \dots & Y_{1k} \\ Y_{21} & Y_{22} & \dots & Y_{2k} \\ Y_{31} & Y_{32} & \dots & Y_{3k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ Y_{n1} & Y_{n2} & \dots & Y_{nk} \end{bmatrix},$$

где Y – исследуемые показатели качества; k – число определяемых показателей; n – число исследованных партий.

Каждая строка матрицы – это результат анализов одной партии по всем показателям, а каждый столбец – результат всех определений по одному показателю.

Для определения значения коэффициента парной корреляции целесообразно иметь статистические данные не менее 50 партий продукции ($n \geq 50$). Количество партий определяет точность получаемых результатов. На основании данных матрицы Y рассчитываются статистические характеристики.

Средняя арифметическая

$$\bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i}{N},$$

где Y_i – численное значение отдельного показателя качества продукции.

Среднее квадратическое отклонение

$$\sigma_Y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}}.$$

Коэффициент парной корреляции

$$r_{Y_{1-k} Y_{k-1}} = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_{i-k} - \bar{Y}_{1-k})(Y_{i-1} - \bar{Y}_{k-1})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_{i-k} - \bar{Y}_{1-k})^2 \sum_{i=1}^n (Y_{i-1} - \bar{Y}_{k-1})^2}},$$

где Y_{1-k} и Y_{k-1} – показатели качества, между которыми определяется корреляционная зависимость; \bar{Y}_{1-k} и \bar{Y}_{k-1} – соответственно их среднеарифметические значения.

Коэффициент парной корреляции может принимать любые значения от -1 до $+1$, при этом различие в знаке определяет направление зависимости – прямое или обратное. При расчете статистических данных принимается, что их распределение близко к нормальному (при необходимости оно проверяется).

Полученные коэффициенты парной корреляции представляются также в виде матрицы типа:

$$r_{Y_{1-k} Y_{k-1}} = \begin{bmatrix} & Y_1 & Y_2 & Y_3 & \dots & Y_m \dots & Y_k \\ Y_1 & \times & r_{1,2} & r_{1,3} & \dots & r_{1,m} \dots & r_{1,k} \\ Y_2 & & \times & r_{2,3} & \dots & r_{2,m} \dots & r_{2,k} \\ Y_3 & & & \times & \dots & r_{3,m} \dots & r_{3,k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ Y_k & & & & & & \times \end{bmatrix}$$

Интерпретацию значений $r_{Y_{1-k} Y_{k-1}}$ можно представить в следующем виде:

Значение коэффициента	Линейная связь
+1,0	Сильная прямая связь
+0,5	Слабая прямая связь
0,0	Нет связи
-0,5	Слабая обратная связь
-1,0	Сильная обратная связь

Из данных матрицы $r_{Y_{1-k}Y_{k-1}}$ выбирают коэффициенты парной корреляции, которые по абсолютной величине превышают значение порога значимости. При выборке статистических данных не менее 50 партий предлагается порог значимости 0,6, так как в данном случае с большей уверенностью можно утверждать, что между показателями качества существует линейная функциональная связь.

По результатам исследования значимости коэффициентов парной корреляции строится граф, где вершины означают соответствующие показатели качества, а линии связи между вершинами показывают взаимосвязь показателей между собой. Если значение коэффициента парной корреляции по абсолютной величине выше порога значимости, т.е. $r_{Y_{1-k}Y_{k-1}} \geq |0,6|$, то вершины соединяются прямой линией, если ниже – линия связи отсутствует.

Из зависимых показателей для контроля выбирают тот, который имеет: минимальные материальные затраты; минимальное время на проведение анализа; более точную и надежную методику.

Показатели, не имеющие связи с другими показателями, должны определяться обязательно по соответствующим методикам.

Графики зависимости показателей строятся по статистическим данным, которые применялись при расчете коэффициента парной корреляции, исходя из уравнения

$$Y_p = B_0 + B_\phi Y_\phi,$$

где B_0 , B_ϕ – коэффициенты регрессии, которые рассчитываются методом наименьших квадратов; Y_ϕ – значение показателя, определенное аналитическим методом; Y_p – показатель качества, определяемый расчетным путем.

Правильность построения графиков проверяется по 10...20 последующим партиям. Эти партии анализируются по всем показателям, а зависимые между собой показатели, кроме того, определяются по графикам зависимостей. Расчетные и фактические результаты анализируются, т.е. определяется разница в значениях $\Delta Y = Y_\phi - Y_p$, средние арифметические фактических и расчетных данных

$$\bar{Y}_\phi = \frac{\sum_{i=1}^n Y_{i\phi}}{n}, \quad \bar{Y}_p = \frac{\sum_{i=1}^n Y_{ip}}{n}$$

и среднее квадратическое отклонение

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{i\phi} - Y_{ip})^2}{n-1}}.$$

Полученные данные (\bar{Y} , σ) сравниваются с ошибкой, допускаемой по методике определения рассматриваемого показателя: если они не превышают расхождения с методикой, то такой график принимается для контроля. В противном случае проводится сбор дополнительных статистических данных и вновь рассчитывается коэффициент парной корреляции и строится график зависимости либо этот показатель определяется не по графику зависимости, а по соответствующей методике.

Сокращение числа контролируемых показателей качества должно быть согласовано с потребителем продукции. Изготовитель обязан гарантировать соответствие всех показателей предъявляемым требованиям и в паспорте на продукцию указывать значения всех требуемых показателей независимо от того, определяются они по методикам или по графикам.

При изменении технологического процесса или смене поставщика исходных материалов необходимо в течение месяца проводить анализ всех показателей качества с тем, чтобы убедиться, что эти изменения не нарушили зависимости показателей качества друг от друга. В каждом конкретном случае продолжительность контрольных анализов может устанавливаться иной. Не реже одного раза в год необходимо анализировать все показатели качества для подтверждения установленных зависимостей.

1.37. Матрица коэффициентов парной корреляции

	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6	Y_7	Y_8
Y_1	X	0,0511	0,1665	0,4651	-0,0856	-0,2714	0,2431	0,2998
Y_2	0	X	0,5575	0,0374	-0,2038	-0,5079	0,2766	0,2708
Y_3	0	1/2	X	0,4056	-0,7201	-0,5885	0,8269	0,7949
Y_4	1/2	0	1/2	X	-0,2897	-0,3723	0,4516	0,4060
Y_5	0	0	-1	0	X	0,3568	-0,7686	-0,7486
Y_6	0	-1/2	-1/2	0	0	X	-0,7033	-0,7080
Y_7	0	0	1	1/2	-1	-1	X	0,9840
Y_8	0	0	1	1/2	-1	-1	1	X

Примечание. Y_1 – предел прочности при сжатии во влажном состоянии; Y_2 – предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги; Y_3 – водопоглощение; Y_4 – концентрация водородных ионов (pH); Y_5 – содержание катионов кальция; Y_6 – содержание катионов магния; Y_7 – содержание катионов натрия и калия; Y_8 – количество активирующего реагента (Na_2CO_3).

Во ВНИИЛИТМАШ описанная методика была использована для выяснения взаимного влияния различных параметров бентонита на прочность формовочной смеси и определения необходимых и достаточных методов контроля бентонитов.

Из данных матрицы (табл. 1.37) следует, что коэффициенты парной корреляции имеют плюсовые и минусовые значения, определяющие направления изучаемой зависимости (прямое или обратное).

Интерпретируются значения коэффициентов следующим образом: величины от +0,7 до +1 и от -0,7 до -1 считаются линейной сильной прямой или обратной связью, а величины от +0,4 до +0,7 и от -0,4 до -0,7 – линейной слабой прямой или обратной связью. По результатам исследования значимости коэффициентов построен граф (рис. 1.23), где вершины означают соответствующие показатели качества активированных бентонитовых порошков, а линии связи между вершинами указывают на взаимосвязь показателей между собой.

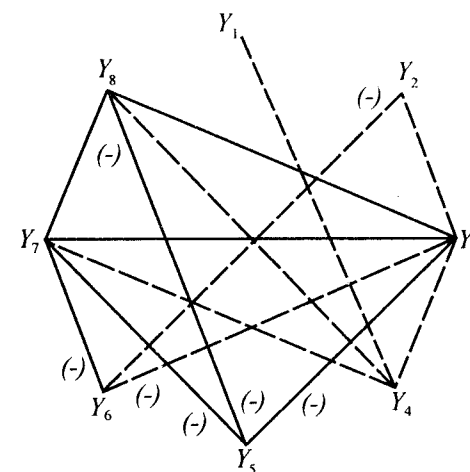


Рис. 1.23. Граф корреляционной матрицы

Для оптимизации контроля качества принят порог значимости 0,4, т.е. значения коэффициентов ниже порога значимости указывают на отсутствие линий связи, и в левой части матрицы коэффициентов они заменены нулем. Там же сильные связи обозначены 1, а слабые – 1/2.

Данные взаимосвязей показателей качества активированных порошков, представленные графом (см. рис. 1.23), дают основание утверждать, что изменение состава обменных катионов (Y_5 , Y_6 , Y_7) находится в функциональной связи с количеством реагента-активатора (Y_8) и водопоглощением (Y_3), причем, в отношении катионов щелочно-земельных металлов (Y_5 , Y_6) имеет место сильная обратная взаимосвязь (-). Наличие слабой прямой взаимосвязи между водопоглощением (Y_3) и пределом прочности при разрыве в зоне конденсации влаги (Y_2) свидетельствует о возможности контроля качества активированного бентонита по любому из указанных показателей. Аналогичная функциональная связь предполагает возможность судить об уровне прочности при сжатии во влажном состоянии (Y_1) по концентрации водородных ионов (Y_4).

Для определения степени активации и качества активированных бентонитовых порошков обязательному контролю должен подвергаться показатель водопоглощения (Y_3), имеющий сильные и слабые прямые и обратные взаимосвязи со всеми исследованными параметрами качества активированного бентонита, кроме предела прочности при сжатии во

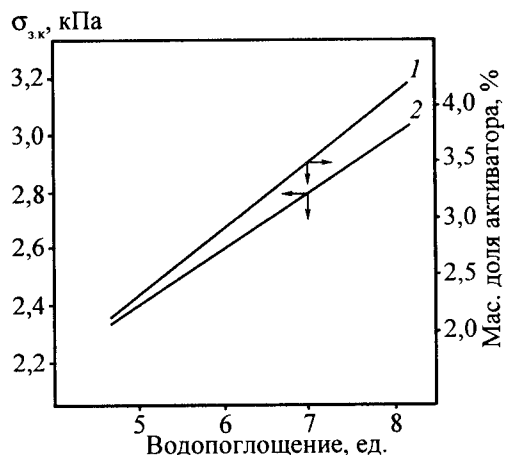


Рис. 1.24. Функциональная зависимость между количеством активирующего реагента, водопоглощением и прочностью при разрыве в зоне конденсации влаги

влажном состоянии. Следует учесть, что показатель водопоглощения (Y_3) имеет сильную прямую взаимосвязь с количеством реагента, вводимого в бентонит для активации, что предопределяет строгое соблюдение режимов активации и гарантирует качество активированных бентонитовых порошков.

Для оперативного контроля качества активированных бентонитовых порошков, выпускаемых Дашуковским комбинатом, выбран показатель водопоглощения, имеющий максимальное количество функциональных связей с другими исследованными параметрами, а также показатель предела прочности при сжатии во влажном состоянии, имеющий слабую прямую взаимосвязь только лишь с показателем концентрации водородных ионов.

Графики зависимости между вводимым в бентонит количеством реагента-активатора, коэффициентом водопоглощения и пределом прочности при разрыве в зоне конденсации влаги приведены на рис. 1.24.

На базе статистических данных, использованных при расчете коэффициентов парной корреляции, и исходя из нижеследующего уравнения регрессии прямой, представляется возможным, варьируя количеством активирующего реагента, воздействовать на степень изменения показателя водопоглощения активированного бентонита 1 и, как следствие, на изменение его прочности при разрыве в зоне конденсации влаги 2 (см. рис. 1.24):

$$Y = \bar{Y} + r \frac{\sigma Y}{\sigma X} (X - \bar{X}),$$

где Y и X – показатели качества, между которыми определена корреляционная зависимость; \bar{Y} и \bar{X} – соответственно их среднеарифметические значения; r – коэффициент парной корреляции; σY и σX – средние квадратические отклонения.

При введении активирующего реагента в бентонитовую глину в количестве 2...4 % можно прогнозировать предел прочности при разрыве в зоне конденсации влаги, используя уравнение

$$Y_2 = 26,82 + 0,5575 \cdot \frac{3,4445}{1,4609} (Y_3 - 6,67) = 26,82 + 1,3144 \cdot (Y_3 - 6,67).$$

Аналогичные графы корреляционных связей можно построить с использованием других показателей свойств бентонита, например термостойкости, содержания монтмориллонита и т.д.

1.1.7. Получение обогащенного активированного бентонита мокрым способом

1.1.7.1. Мокрое обогащение бентонитового сырья

Для изготовления ответственных отливок на современных автоматических линиях требуются высококачественные формовочные материалы, в частности бентонит. Однако часто бентонитовые глины в природном виде имеют значительное количество посторонних примесей, таких как песок, карбонаты, органические включения и другие, которые распределены неравномерно по всему объему сырья в виде отдельных скоплений. Эти неглинистые включения разубоживают сырье, снижают качество получаемого из него бентонита, и соответственно качество формовочных смесей и отливок.

Для улучшения качества бентонитового сырья применяют мокрый способ разделения монтмориллонитовых фракций от посторонних включений. Технологическая схема производства обогащенного бентонита предусматривает следующие операции: замачивание комового бентонита в воде при соотношении твердой фазы к жидкой 1:2, выдержка в течение суток, приготовление 10...20 %-ной суспензии при тщательном перемешивании в лопастной мешалке. После этого суспензия перемешивается и выдерживается в отстойнике, где происходит выделение наиболее тяжелых и крупных примесей. Окончательная очистка суспензии производится в гидроциклонах или центрифугах.

Наиболее важной операцией при мокром обогащении бентонита является сгущение очищенной суспензии. Сгущение суспензии может осуществляться естественным отстаиванием, отстаиванием с добавлением флокулянтов и центробежным способом.

Естественное отстаивание, хотя и обеспечивает достаточно высокую степень сгущения суспензии, требует много времени, что затрудняет организацию непрерывного процесса обогащения в производственных условиях.

Значительное повышение скорости оседания твердой фазы бентонитовой суспензии может быть обеспечено путем применения флокулянтов [19]. В качестве флокулянтов используют полиэлектролиты – полимеры с ионогенными группами. Добавка таких высокомолекулярных веществ в количестве 2...50 г на 1 м³ очищаемой суспензии ускоряет процессы коагуляции и седиментации, т.е. значительно сокращает время расслаивания суспензии на осадок и отстой.

Полиэлектролиты подразделяют на поликислоты, полиоснования и полиамфолиты. Примером пространственно сшитых полиэлектролитов являются ионообменные смолы. Для растворов полиэлектролитов характерна зависимость вязкости от pH среды [1].

Наиболее распространенным коагулянтом является полиакриламид (ПАА), который используется также при осветлении сливных вод на регенерационных установках в литейном производстве, и амифлок (АМФ).

ПАА – это продукт полимеризации моноакриламида, функциональными группами ПАА являются группы CONH₂.

АМФ – это сополимер метакриламида и диэтиламинметилметакрилата. Функциональными группами АМФ являются CONH₂ : NP₄ в соотношении 0,75:0,25.

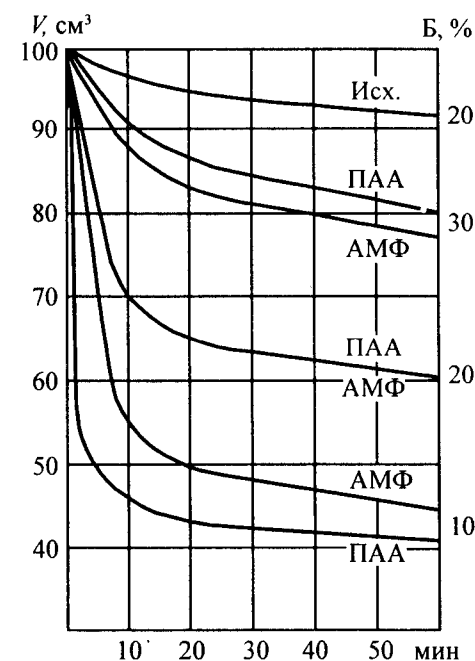


Рис. 1.25. Изменение объема осадка во времени для исходной суспензии и с добавкой 0,2 % флокулянтов – полиакриламида и амифлока для суспензий с концентрацией бентонита (Б) 10, 20 и 30 %

На рис. 1.25 показано изменение объема осадка во времени для исходной 20 %-ной суспензии бентонита и для суспензий 10, 20 и 30 %-ной концентрации при использовании в качестве флокулянтов ПАА и АМФ в количестве 0,2 % содержания бентонита.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что при концентрациях бентонита в суспензии до 20 % более эффективным флокулянтом является ПАА, а при концентрациях бентонита более 20 % лучшие результаты имеет АМФ. При содержании 20 % бентонита эффективность обоих флокулянтов одинакова. Очевидно, что для целей мокрого обогащения бентонита желательно иметь более концентрированные суспензии.

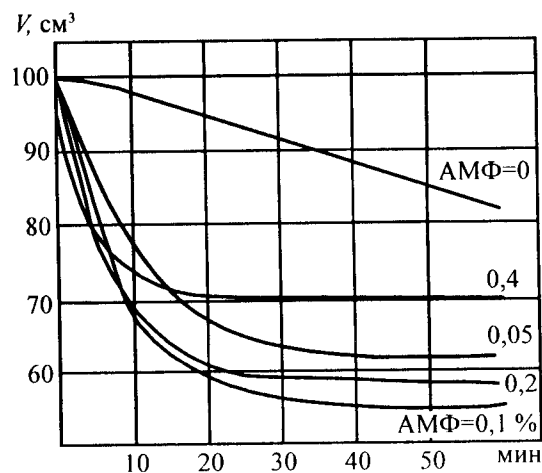


Рис. 1.26. Зависимость объема сгущенной суспензии от времени для различного содержания (АМФ)

Оптимальное содержание флокулянта в суспензии для АМФ приведено на рис. 1.26.

С увеличением содержания амифлока в суспензии эффективность его действия сначала повышается до содержания 0,1 % к бентониту, а затем снижается. Объясняется это тем, что при малых концентрациях АМФ количество его макромолекул оказывается недостаточным, чтобы охватить все твердые частицы суспензии.

С увеличением концентрации АМФ достигается оптимальное его содержание, когда все частицы твердой фазы суспензии связаны в отдельные агрегаты, которые имеют возможность свободно выпадать в осадок. При дальнейшем увеличении содержания АМФ в суспензии макромолекулы АМФ образуют сплошную сетку, которая затрудняет оседание скоагулированных твердых частиц, и объем выпавшего осадка начинает уменьшаться.

Схематически этот механизм коагуляции суспензии представлен на рис. 1.27 применительно к экспериментальным данным, приведенным на рис. 1.26.

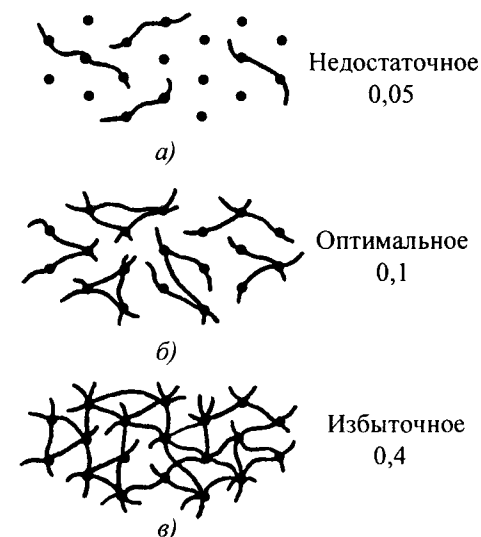


Рис. 1.27. Схематическое представление механизма коагуляции суспензий при различном содержании в ней флокулянта (АМФ): а – недостаточном 0,05; б – оптимальном 0,1; в – избыточном 0,4

Центробежный способ сгущения суспензии осуществляется в емкости цилиндрической формы диаметром 120 мм и длиной 150 мм. Частота вращения вокруг продольной оси изменялась от 200 до 600 мин⁻¹. При увеличении частоты вращения и увеличении времени вращения для постоянного числа оборотов толщина оседаемого слоя увеличивается (табл. 1.38).

1.38. Изменение толщины осевшего слоя бентонита в зависимости от режимов центрифугирования

Продолжительность вращения, мин	Толщина слоя, мм, при частоте вращения, мин ⁻¹		
	200	400	600
2	1,5	3,5	7
5	4	8	11

Как видно, накопление осадка при центрифугировании происходит еще быстрее, чем при седиментации с добавкой флокулянтов, при этом осажденный слой бентонита имеет более низкую влажность.

Однако метод центрифугирования имеет существенный недостаток по сравнению с методом седиментации, заключающийся в том, что при центрифугировании в первую очередь осаждаются более крупные частицы, а наиболее мелкие, коллоидные частицы невозможно осадить даже при значительном увеличении времени и скорости центрифугирования. Это может привести, в случае отсутствия возврата отработанной воды, к значительным потерям наиболее тонкой фракции бентонита, а при использовании оборотной воды – к снижению эффективности и производительности центрифугирования.

При седиментационном методе сгущения оседание суспензии происходит сплошным фронтом, отстой почти не содержит тонких частиц бентонита, так как он практически прозрачен. Это объясняется тем, что оседание частиц при седиментационном методе происходит только под действием силы тяжести, при этом коагуляционная структура суспензии не разрушается внешними силами (центробежными) и происходит не расслоение суспензии, а сжатие структурированной твердой фазы суспензии под собственным весом с вытеснением из нее прозрачной жидкой фазы до того момента, пока сила тяжести не станет соизмеримой с прочностью коагуляционной структуры. Естественно, при этом происходит одновременное оседание как более крупных, так и очень мелких частиц, т.е. фронтальная седиментация. Получающаяся оборотная вода может использоваться многократно без опасения неблагоприятных последствий.

Преимущество седиментационного способа сгущения суспензии с добавкой флокулянта по сравнению со сгущением без химических реагентов особенно четко проявляется при сравнении скоростей образования осадков этих суспензий, показанных на рис. 1.28.

Введение АМФ в количестве 0,1 % к бентониту обеспечивает получение в течение 10...15 мин такого же осадка, который на исходной суспензии может быть получен только через сутки. При введении АМФ в суспензию в производственных условиях легко можно организовать поточное производство, поскольку процесс не требует длительного выстаивания суспензии.

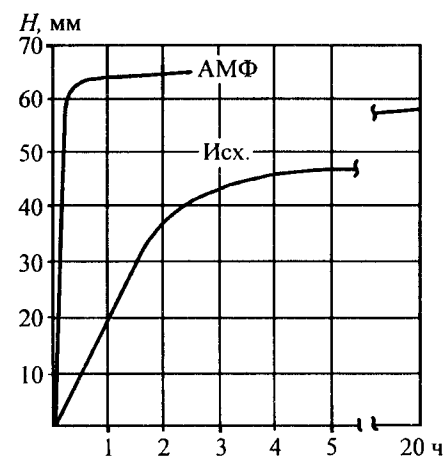


Рис. 1.28. Зависимость высоты H осветленной части исходной суспензии и суспензии с добавкой амифлока от времени выдержки

При этом введение в бентонит АМФ в количестве 0,05...0,2 % практически не оказывает влияния на свойства формовочной смеси, что следует из экспериментальных данных (табл. 1.39).

Смесь содержала, % мас.: бентонита – 5, воды – 2, АМФ – 0,01 и кварцевый песок – остальное.

1.39. Свойства формовочных смесей на исходном бентоните и на бентоните с АМФ (0,2 % мас.)

Свойства смесей	Показатели свойств смесей	
	без АМФ	с АМФ
Прочность при сжатии во влажном состоянии, кПа	82	84
Газопроницаемость, ед.	185	180
Текучесть, %	59	57
Прочность на разрыв, кПа	17	16,6
Формуемость, %	95	85
Прочность на разрыв в зоне конденсации влаги, кПа	0,7	0,8
Коллоидальность бентонита, %	28	27

1.1.7.2. Мокрая активация бентонита

Процесс активации щелочно-земельного бентонита заключается в замещении ионов кальция и магния на ионы натрия. Обычно в качестве активатора кальциево-магниевых бентонитов используется кальцинированная сода.

На рис. 1.29 показано изменение емкости обменных катионов кальциево-магниевых бентонитов в зависимости от количества добавляемой соды.

Из приведенных данных следует, что с увеличением содержания соды снижается содержание ионов кальция и магния и увеличивается содержание ионов натрия и калия в основном за счет ионов натрия соды. При этом эффект активации следует оценивать снижением содержания ионов кальция и магния, поскольку эти ионы выводятся из раствора в виде нерастворимых осадков (CaCO_3 и MgCO_3). Более легко происходит замещение ионов кальция. Из рис. 1.29 следует, что, экстраполируя линию кальция до содержания соды около 7 % (мас.), количество ионов кальция станет равным нулю.

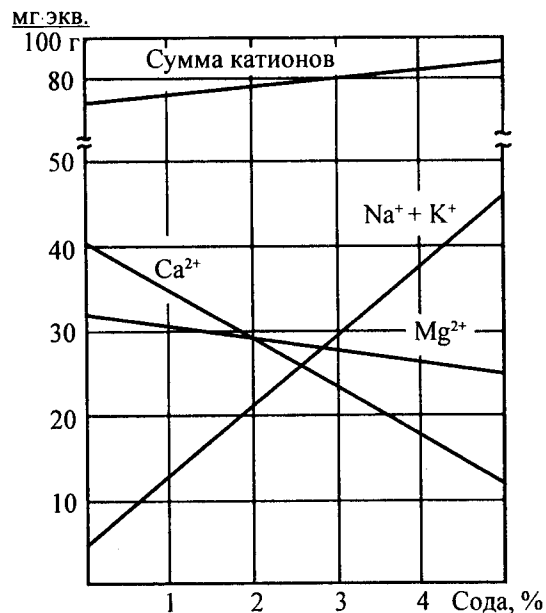


Рис. 1.29. Изменение емкости обменных катионов бентонита в зависимости от содержания соды

Однако лучшие результаты по свойствам смесей получаются, когда соотношение щелочно-земельных и щелочных катионов составляет соответственно 45...50 и 50...55 %.

Активирование бентонита следует осуществлять после его мокрого обогащения, при этом соду следует вводить в количестве 3...5 % как в исходную суспензию, так и в сгущенную методом седиментации.

Результаты экспериментов приведены в табл. 1.40.

Из табл. 1.40 следует, что в результате мокрого обогащения увеличивается содержание обменных катионов и монтмориллонита за счет удаления грубых неглинистых и посторонних включений. Наиболее важным результатом мокрого обогащения является значительное (почти в 2 раза) снижение содержания карбонатов. Содержание окислов железа после мокрого обогащения уменьшается незначительно. Это свидетельствует о том, что они находятся, главным образом, в мелкой фракции бентонита или в его кристаллической решетке и не могут быть выделены осаждением.

Полученные данные свидетельствуют о том, что коллоидальность и водопоглощение бентонита существенно могут быть повышены только путем активации, а не путем обогащения.

Мокрое обогащение и мокрая активация обеспечивают суммарное повышение прочности смеси при использовании различных партий исходного бентонита на 15...25 %. Наиболее важным результатом обогащения и активации бентонита является повышение на 20...30 % долговечности смеси. Смеси на обогащенном бентоните имеют более высокие показатели формуемости.

Поскольку кальцинированная сода является дефицитным химическим реактивом, то целесообразно использовать в качестве активаторов бентонита некоторые обезжиривающие и моющие растворы на основе различных натриевых солей. Эти растворы являются отходами гальванических и термических цехов машиностроительных заводов, на которых, как правило, имеются и литейные цехи, что значительно облегчает условия реализации этих отходов.

Отработанные обезжиривающие растворы бывают одно-, двух- или трехкомпонентными. Наилучшие показатели свойств формовочных смесей достигаются при использовании для активации бентонита трехкомпонентных обезжиривающих растворов следующего состава, % (мас.):

- кальцинированная сода – 2,5...4,
- каустическая сода – 3...4,5,
- тринатрийфосфат – 2...4,
- вода – остальное.

1.40. Свойства исходного, обогащенного и активированного щелочно-земельного бентонита

Бентониты	Содержание обменных катионов, мг · экв/100 г				Коллоидальность, %	Водопоглощение, ед.	Содержание в бентоните, %			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	Сумма			Монт-мориллонита	CO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
Исходный	37,51	28,72	6,23	72,46	20	1,4	1,46	59,36	9	
Обогащенный	39,59	30,7	7,22	77,51	28,4	2,3	0,75	57,14	8	
Обогащенный активированный содой (3 %) в исходной суспензии	25,74	28,72	26,86	81,32	51,4	2,8	-	-	-	
Обогащенный активированный содой (5 %) в исходной суспензии	10,89	22,87	47,36	81,12	100	6,3	-	-	-	
Обогащенный активированный содой (5 %) в ступенной суспензии	22,77	29,71	29,06	81,54	73,3	3,6	-	-	-	

Растворы указанного состава могут быть также приготовлены путем смешивания отдельных одно- или двухкомпонентных растворов.

При активации бентонита или приготовлении смесей отработанные обезжиривающие растворы вводятся в пересчете на сухой остаток, при этом оптимальное их содержание в смеси должно составлять 0,15... 0,7 % [15].

Применение отработанных обезжиривающих растворов кроме эффекта, получаемого непосредственно в литейном производстве (главным образом благодаря замене дефицитной кальцинированной соды), обеспечивает также значительный эффект в области охраны окружающей среды, так как в условиях заводов отработанные обезжиривающие растворы необходимо нейтрализовать, но и в нейтрализованном виде они вызывают загрязнение водных бассейнов солями.

Для активации бентонита могут быть использованы также некоторые отходы химических производств, в частности кубовая жидкость, образующаяся в процессе экстракции при производстве натрийкарбоксиметилцеллюлозы очищенной и отходы производства оксиэтилцеллюлозы. Кубовая жидкость не токсична, не горюча, не взрывоопасна, характеризуется следующими показателями, % (мас.): хлористый натрий – 9...13; гликолят натрия – 7...10; карбонат натрия – 0,8...2,8; сухой остаток – не менее 18; водородный показатель pH – не менее 10.

В бентонит или в формовочную смесь кубовую жидкость вводят, как и отработанные обезжиривающие растворы, в пересчете на сухой остаток. Оптимальное содержание кубовой жидкости в смеси составляет 0,1...1,0 % (мас.) [15].

Отход производства оксиэтилцеллюлозы содержит 80...90 % (мас.) натрия фосфорнокислого двенадцативодного и 10...20 % (мас.), этиленгликолей (от моно- до гексаэтиленгликоля). Этот отход представляет собой порошок белого цвета, он не токсичен, не горюч, хорошо растворим в воде. Вводится в бентонит в количестве 2...6 % (мас.), т.е. из расчета содержания в формовочной смеси 0,2...0,6 % (мас.).

Помимо чисто экономического эффекта от замены соды применение указанных натрийсодержащих отходов обеспечивает также улучшение некоторых технологических свойств формовочных смесей, в частности, повышение прочности, снижение осыпаемости, увеличение газопроницаемости.

Схема линии для опытного производства обогащенного активированного бентонита производительностью около 1,5 т в смену представлена на рис. 1.30.

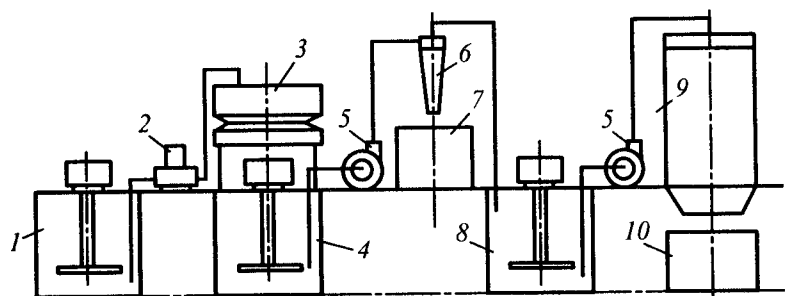


Рис. 1.30. Схема мокрого обогащения и активации бентонита:
 1 – приемный бак вместимостью 1,8 м³ с пропеллерной мешалкой диаметром 500 мм; 2 – двоянный мембранный насос типа ОМ938; 3 – подвесное инерционное сито с размерами ячеек 1 мм; 4 – бак для суспензии бентонита, очищенной от крупных неглинистых включений; 5 – центробежный насос; 6 – гидроциклон диаметром 70 мм; 7 – короб для песчаной фракции; 8 – бак для сгущения и активации обогащенной суспензии; 9 – распылительная сушилка; 10 – сборник обогащенного активированного порошкообразного бентонита

Куски исходного бентонита для данной линии не должны превышать 70 мм, содержание твердой фазы в суспензии приемного бака составляет 25...30 % (мас.), в баке перед гидроциклоном – 5...7 % (мас.), а в баке перед распылительной сушкой – 30...40 % с обязательным введением понизителя вязкости. Чертеж и размеры гидроциклона приведены на рис. 1.31 [12].

Гидроциклон предназначен для выделения песчаных фракций. Если глинистое сырье имеет незначительное количество таких фракций, то гидроциклон можно не устанавливать.

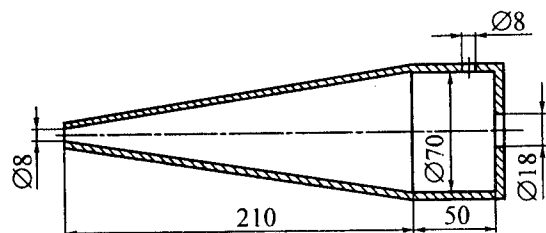


Рис. 1.31. Гидроциклон для обогащения бентонита.
 Производительность – 3000...4000 л/ч

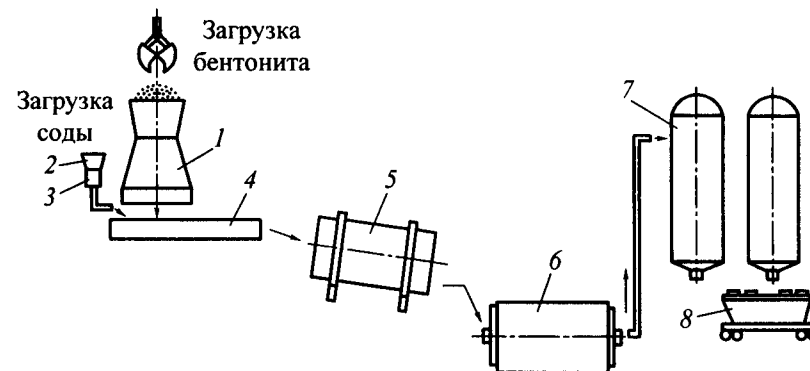


Рис. 1.32. Схема производства активированного бентонита с помолом:
 1 – глинорезающая машина; 2 – бункер для соды; 3 – дозатор соды; 4 – глиномешалка; 5 – сушило; 6 – мельница; 7 – силосные банки с системой аспирации; 8 – вагон-хоппер для готового продукта

На линии предусматривается возможность удаления крупных кусков посторонних включений из приемного бака 1 и с сита 3 (см. рис. 1.30), а также возможность введения коагулянта, понизителя вязкости, активатора в бак.

Готовый продукт получается в виде рыхлых, сыпучих практически непьющих гранул, легко распускающихся в воде и хорошо смешивающихся в бегунах при сухом дозировании.

Применение обогащенного активированного щелочно-земельного бентонита обеспечит при меньшем его содержании улучшение свойств формовочных смесей, снижение брака отливок, снижение затрат на очистку литья, а также уменьшение транспортных расходов.

На рис. 1.32 для сравнения приведена схема традиционного технологического процесса производства активированного бентонита с сушкой и помолом сырья.

1.2. СОСТАВЫ И СВОЙСТВА ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТЫХ СМЕСЕЙ

1.2.1. Смесей для формовки по-сырому

При формовке по-сырому имеют значение три взаимосвязанных показателя качества песчано-бентонитовых формовочных смесей: прочность при сжатии во влажном состоянии, газопроницаемость и влаж-

ность. Литейщики стремятся к получению заданной прочности смеси при минимальном количестве бентонитовой глины, что обеспечивает достаточно высокую газопроницаемость, так как при заливке сырой формы выделяется значительное количество паров воды, которые должны удаляться через форму. Решение этой задачи возможно при постоянстве свойств исходных компонентов смеси и параметров процесса их смешивания. Задача усложняется при использовании единых синтетических составов, содержащих оборотную смесь.

Формовочные смеси, используемые в условиях механизированного и автоматизированного производства отливок, представляют собой сложную синтетическую систему. Зерновую основу смеси составляют гранулы оолитизированного и свежего песка, а также частицы кокса. Мелкая фракция состоит из каменноугольной пыли с шамотизированным и активным бентонитом.

В процессе изготовления отливок формовочная смесь подвергается воздействию различных факторов, изменяющих ее состав. Общие потери при прокаливании изменяются в зависимости от содержания кокса и каменноугольной пыли, а общее глиносодержание определяется суммарной массой шамотизированного и активного бентонита. Потери бентонита и каменноугольной пыли зависят от исходного содержания этих компонентов в смеси и от количества теплоты, передаваемой смеси жидким металлом. Снижение процентного содержания активных компонентов формовочной смеси под влиянием теплового воздействия жидкого металла зависит от количества смеси, приходящейся на единицу массы жидкого металла, т.е. от отношения металл : форма.

Для обеспечения постоянства состава и свойств находящейся в обороте смеси необходимо стабилизировать общее количество этой смеси и соотношение между отдельными ее компонентами. Общее количество находящейся в обороте смеси обычно зависит не только от объема выпуска отливок, но и от оборачиваемости смеси. На оборачиваемость смеси влияют как ее общее количество в цехе, так и соотношение между расходом смеси на формовку и выпуском годных отливок. В зависимости от массы отливок это соотношение колеблется от 5 : 1 до 20 : 1, причем с уменьшением массы оно возрастает. Соотношение между компонентами в смеси после стабилизации ее состава или при достижении оптимальных заданных параметров должно быть аналогичным их соотношению в освежающей добавке.

Следует строго контролировать и поддерживать на заданном уровне параметры, определяющие качество формовочной смеси: степень увлаж-

нения бентонита (соотношение вода : бентонит), содержание активного бентонита, содержание активной углеродсодержащей добавки, режимы перемешивания смеси, общее содержание влагопоглощающих частиц мелкой фракции, учитывая, что на каждый ее процент необходимо вводить в среднем около 0,3 % дополнительной воды, что неблагоприятно сказывается на свойствах формовочной смеси и качестве отливок.

С учетом этих соображений практическое содержание мелкой фракции в единых формовочных смесях в зависимости от специфики производства отливок должно составлять 9...12 %.

Количество имеющейся в формовочной смеси мелкой фракции определяется соотношением вводимых в нее мелких частиц, главным образом бентонита, каменноугольной пыли, пылевидных фракций песчаной основы, т.е. непосредственно зависит от степени освежения смеси. Пределы содержания мелочи в единой формовочной смеси на практике выбирают исходя из экономических (меньший расход свежих формовочных материалов) и технических (уменьшение влажности) соображений. Повышение содержания мелочи в формовочной смеси выше 15 % нежелательно вследствие появления конгломератов и слипания частиц смеси в процессе перемешивания и транспортировки. Наличие в смеси конгломератов ухудшает качество поверхности отливок. Увеличение содержания мелочи приводит к ухудшению условий извлечения моделей из формы и к повышению опасности возникновения ужимин и локального пригара на отливках.

В поддержании постоянного равновесия между попадающими в смесь свежими формовочными материалами и выводимыми из нее неактивными продуктами при одновременной замене части отработанной смеси заключается задача стабилизации свойств единой формовочной смеси путем освежения. Наиболее оптимальный уровень освежения формовочных смесей в ряде случаев не превышает 5...10 % общего объема смеси, однако в связи с необходимостью компенсации потери формовочной смеси степень освежения зачастую достигает 10...20 %.

Количеством свежего песка, вводимого при освежении, регулируется критическое содержание мелочи в единой формовочной смеси и ее газопроницаемость. Содержание бентонита в объеме освежения определяется заданной прочностью смеси, а количество углеродсодержащих и прочих технологических добавок зависит от потребления бентонита и рассчитывается пропорционально его количеству.

Свойства единых формовочных смесей во влажном состоянии являются функцией содержания воды и бентонита в их составе. Учитывая,

что единые формовочные смеси являются многокомпонентными системами, по абсолютному содержанию воды в смесях нельзя сравнивать их свойства, так как различные компоненты требуют различного количества воды.

Необходимое количество воды, вводимой в бегуны при изготовлении единой формовочной смеси, определяют из расчета: до 0,5 % – на смачивание песчаной основы смеси, около 0,3 % – на каждый один процент шамотизированных частиц и каменноугольной пыли суммарно, а также количества воды, необходимого для наиболее эффективного использования связующей способности активного бентонита, определяемого при входном контроле поступающего в производство связующего материала. При этом учитываются влажность исходного бентонита и оборотной формовочной смеси и температура последней. Рекомендуется избегать применения оборотной смеси с температурой выше 30 °С, так как это вызывает необходимость введения свободной воды и приводит к дестабилизации процесса смесеприготовления и свойств единой формовочной смеси.

Об оптимальной влажности единой формовочной смеси можно судить по ее уплотняемости, которая должна быть в пределах 40...45 % при работе на автоматических линиях.

Компоненты формовочной смеси и особенности их применения. Качество песчано-бентонитовой формовочной смеси в первую очередь определяется ее песчаной основой. Требования, предъявляемые к качеству формовочных песков, регламентируются ГОСТ 2138–84.

В составе единых формовочных смесей рекомендуется использовать пески с глиносодержанием до 1,0 %. Рекомендуется применять пески с влажностью, не превышающим 1,0 %.

При изготовлении стальных отливок используют в основном крупнозернистые пески с средним диаметром зерна 0,26...0,36 мм, характеризующиеся более высокой термостойкостью. В составе песчано-бентонитовых смесей, применяемых при производстве отливок из чугуна, используют, как правило, среднезернистые пески (средний диаметр зерна 0,18...0,25 мм), реже мелкозернистые пески.

Оптимальное состояние гранулометрического состава песчаной основы формовочных смесей поддерживают введением свежего песка, так как в процессе многократных оборотов смеси под воздействием высоких температур происходит разукрупнение песчаной основы, оолитизация зерен кварцевого песка, что приводит к дестабилизации свойств формовочной смеси и увеличению пригара на отливках. Уровень освежения

единой формовочной смеси для каждого конкретного случая различен и зависит от соотношения металл : форма, от развеса, толщины и конфигурации отливок, от температуры заливаемого металла, от среднего диаметра основной массы зерен применяемого песка, от формы зерен и количества вредных примесей в виде оксидов железа и оксидов щелочно-земельных металлов. Сказанное выше определяет тенденцию к использованию в единых формовочных смесях кварцевых песков, характеризующихся улучшенными параметрами, поскольку они являются огнеупорным наполнителем формовочных песчано-бентонитовых смесей.

Технические требования, предъявляемые к качеству бентонитовых формовочных глин, регламентированы ГОСТ 28177–89.

Применяют два способа введения бентонитов в состав формовочных смесей: в порошкообразном состоянии и в виде водной суспензии. Введение бентонитовых порошков в формовочную смесь имеет наибольшее распространение.

1.2.1.1. Бентонитовые суспензии

Использование бентонитов в виде водной суспензии обеспечивает равномерное распределение бентонита в смеси, облегчает процесс перемешивания компонентов в бегунах, улучшает санитарно-гигиенические условия труда (отсутствие запыленности), создает возможность более точного регулирования составляющих смеси в автоматическом режиме. Повышается связующая способность бентонита и сокращается цикл смесеприготовления вследствие предварительного набухания бентонита и его диспергирования в суспензии. Кроме того, при производстве отливок в состав бентонитовой суспензии в ряде случаев вводят каменноугольную пыль и другие технологические добавки, упрощая тем самым процесс дозирования этих компонентов.

Состав суспензии определяется количеством бентонита, необходимого для обеспечения заданной прочности смеси, и ее влажностью. На современных автоматических формовочных линиях применяются единые формовочные смеси с низкой влажностью и высокими прочностными характеристиками, что связано с необходимостью применения высококонцентрированных бентонитовых суспензий на основе щелочных или активированных щелочно-земельных бентонитов. Однако суспензии таких бентонитов уже при содержании 10...12 % (мас.) твердой фазы образуют высоковязкие структуры, что практически не позволяет вести их перекачку по трубопроводам, т.е. в этом отношении они нетехнологичны.

Поэтому для получения высоких прочностных показателей смеси в производственных условиях наряду с применением бентонитовой суспензии в смешивающие бегуны дополнительно вводят порошкообразный бентонит, что затрудняет дозирование компонентов формовочной смеси, нарушает стабильность ее технологических показателей.

Реологические свойства водных бентонитовых суспензий зависят от соотношения одно- и двухвалентных катионов в обменном комплексе бентонита, а также от применения модификаторов поверхности частиц бентонитов, позволяющих повысить подвижность бентонитовых суспензий путем понижения прочности их структуры.

В общем случае прочность дисперсной структуры зависит от числа единичных контактов, определяемых степенью дисперсности твердой фазы, и от силы сцепления в единичном контакте:

$$P = KFn^{2/3},$$

где K – константа; F – средняя сила сцепления в контакте; n – число контактов.

Оказывая влияние на эти две величины, можно регулировать реологические свойства суспензий.

При определенной концентрации твердой фазы суспензии происходит самопроизвольное возникновение термодинамически устойчивых пространственных структур, образуемых сцеплением частиц дисперсной фазы между собой, что объясняется сильно развитой межфазной поверхностью бентонитов. По мере увеличения концентрации твердой фазы при определенных для каждой системы значениях происходит достаточно резкое изменение свойств системы.

По зависимости предельного напряжения сдвига от концентрации $C_{тв}$ суспензии на основе различных бентонитов установлены две критические концентрации структурообразования (ККС) для каждого бентонита (рис. 1.33). ККС-1 соответствует началу образования коагуляционной структуры в суспензиях, когда с увеличением содержания бентонита наблюдается незначительный рост напряжения и суспензии седиментационно не устойчивы. ККС-2 соответствует началу резкого упрочнения структуры, когда значительное увеличение прочности структуры происходит в узком диапазоне увеличения концентрации и текучесть суспензии снижается. Интервал концентраций между ККС-1 и ККС-2 характеризует диапазон, при котором суспензия того или иного бентонита является технологичной для использования ее в составе единых формовочных смесей. При этом суспензии натриевого природного и активированных

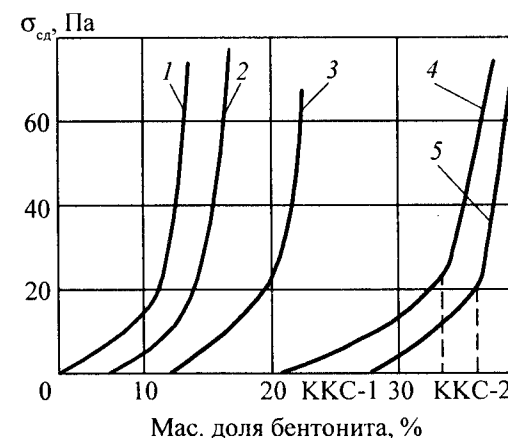


Рис. 1.33. Зависимость прочности структуры суспензий от массовой доли и типа бентонита:

- 1 – болгарский активированный; 2 – черкасский активированный;
3 – асканский природный натриевый; 4 – черкасский природный кальциевый;
5 – болгарский природный кальциевый

кальциевых бентонитов являются технологичными (подвижными) в области более низких значений концентраций, чем суспензии на основе природных кальциевых бентонитов. В суспензиях природных кальциевых бентонитов содержание подвижных суспензий находится в пределах 20...35 % (мас.).

Активация кальциевых бентонитов резко меняет реологические свойства суспензий на их основе, смещая диапазон технологичной концентрации суспензии в область меньших значений. Для увеличения концентрации природных натриевых и активированных кальциевых бентонитов в суспензии необходимо модифицировать бентонитовые частицы с целью разрушения образующейся структуры и повышения устойчивости системы против коагуляции. Модифицирование поверхности частиц бентонитов в суспензиях осуществляют с помощью понизителей вязкости, снижающих прочность структуры и повышающих подвижность суспензии. Действие понизителей вязкости заключается в дефлокуляции, разрушении ассоциаций частиц бентонита, блокировании вследствие адсорбции активных участков на поверхности бентонитовых частиц, а так-

же в создании защитного слоя модификаторов на поверхности частиц, обеспечивающего снижение сил притяжения между частицами.

К понизителям вязкости относят ряд реагентов на основе лигно-сульфонатов, таких как сульфитно-спиртовая барда (ССБ), при добавке которой в количестве 1...3 % (мас.), эффективно снижаются вязкость и статическое напряжение сдвига (СНС), однако ССБ дает кислую реакцию ($\text{pH} = 5,6...5,7$), и ее применение возможно только с щелочью.

Суспензии из натриевого бентонита при добавке ССБ коагулируют, сильно густеют, а из кальциевого – хорошо разжижаются.

При добавке 2...3 % (мас.) феррохромлигносульфоната (ФХЛС) снижаются вязкость и СНС бентонитовой суспензии, как и при использовании ССБ, его применение можно рекомендовать только при высоких значениях pH (9,0...10,5), т.е. этот реагент применяют вместе с каустической содой.

Окзил, являющийся продуктом обработки ССБ, эффективно регулирует реологические и вязкостные свойства суспензий, но его применение вызывает необходимость подщелачивания бентонитовых суспензий.

В ряду понизителей вязкости на основе гидролизного лигнина следует указать нитролигнин (НЛГ), эффективно понижающий вязкость и СНС бентонитовых суспензий при добавлении его в количестве 0,2...0,3 % (мас.). Наибольший разжижающий эффект достигается при $\text{pH} = 9...10,5$.

Из реагентов, снижающих вязкость и СНС бентонитовых суспензий в условиях слабой щелочности, следует отметить сунил (сульфированный нитролигнин), оптимальная добавка которого составляет 0,2...0,3 % (мас.).

Применение игетана по эффективности аналогично применению сунила. Эффективность снижения вязкости и СНС достигается вводом в бентонитовую суспензию 0,2...0,3 % (мас.) игетана.

Эффективное применение сульфора и полифенола лесотехнического (ПФЛХ) проявляется только при сильно щелочных реакциях ($\text{pH} = 9...11$) бентонитовой суспензии, что вызывает необходимость ее подщелачивания, однако и расход этих реагентов несколько выше и составляет соответственно 0,3...0,5 и 0,4...0,5 % (мас.). При использовании этих реагентов одновременно с понижением вязкости и СНС наблюдается незначительное вспенивание бентонитовой суспензии, что нежелательно по технологическим соображениям.

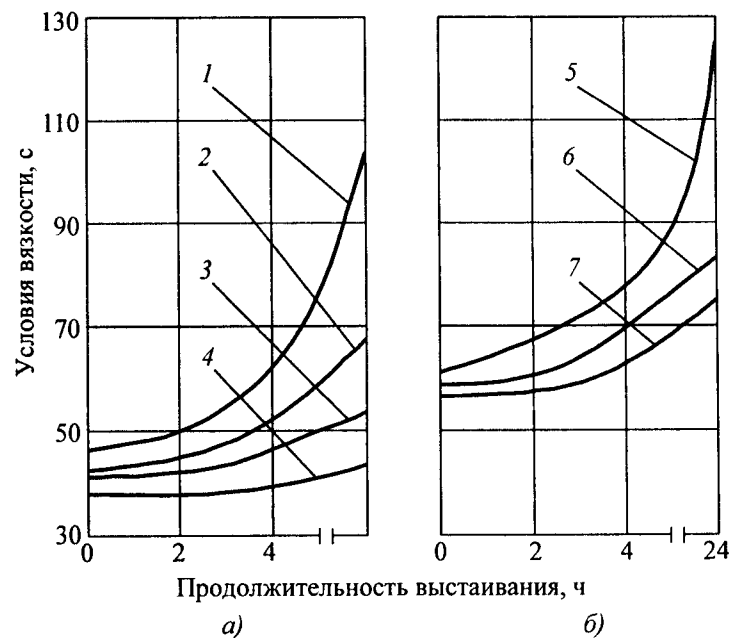


Рис. 1.34 Изменение во времени условной вязкости суспензий на основе бентонитов:

$a - \rho = 1,08 \text{ г/см}^3$; $b - \rho = 1,23 \text{ г/см}^3$; 1 – черкасский активированный; 2 – черкасский активированный с окзилем; 3 – черкасский активированный с игетаном; 4 – черкасский активированный с нитролигнином; 5 – смышляевский природный натриевый; 6 – смышляевский природный натриевый с игетаном; 7 – смышляевский природный натриевый с нитролигнином

На рис. 1.34 показано изменение во времени условной вязкости бентонитовых суспензий при обработке некоторыми реагентами.

Условная вязкость, характеризующая гидравлическое сопротивление бентонитовой суспензии прокачиванию, выражается временем истечения 500 см^3 суспензии через воронку с выходным отверстием диаметром 4 мм. Введение в бентонитовые суспензии различной плотности понизителей вязкости на основе гидролизного лигнина позволяет изменять реологические свойства суспензий, не только снижая вязкость, но и в достаточной степени стабилизируя структуру суспензии в состоянии пониженной вязкости. Это имеет существенное значение при промышлен-



Рис. 1.35. Влияние понизителя вязкости (ПВ), содержания черкасского активированного бентонита и молотого угля на прочность структуры бентонито-угольной суспензии:

1, 2, 3, 4 — без ПВ; 5, 6, 7, 8 — 1 % ПВ; 1 : 2, ..., 2 : 1 — соотношение бентонит : уголь

ном применении бентонитовых суспензий в условиях массового производства отливок.

Аналогичное воздействие на бентонитовые суспензии оказывают поверхностно-активные вещества (ПАВ), способные снижать поверхностное натяжение на жидкой или твердой поверхности раздела вследствие положительной адсорбции вещества на этой поверхности. ПАВ такой группы, образуя гелеобразную структуру в адсорбционном слое и в растворе, являются стабилизаторами бентонитовой суспензии, т.е. предотвращают коагуляцию частиц. Механизм действия этих ПАВ заключается в создании структурированных защитных оболочек на поверхностях частиц твердых тел и капель жидкости, препятствующих непосредственному контакту между частицами.

Неионогенные ПАВ в количестве 0,2...0,3 % (мас.) уменьшают структурную прочность в бентонитовых суспензиях. Некоторые ПАВ позволяют повысить содержание твердой фазы в бентонитовой суспензии на 4...7 % (мас.), однако применение многих из них сопровождается пенообразованием в суспензии.

Понизители вязкости на основе комплексонов эффективны в случае практического применения как бентонитовых суспензий, так и бентонито-угольных (рис. 1.35). Без понизителя вязкости при небольшом количестве молотого угля (соотношение 2 : 1) реологические свойства бентони-

то-угольных суспензий близки к свойствам чисто бентонитовой суспензии (1 : 0), и с увеличением содержания молотого угля в суспензии (1 : 1, 1 : 2) эффективная вязкость суспензии возрастает, а кривые смещаются в сторону меньшего содержания твердой фазы. При использовании понизителя вязкости реологические свойства бентонито-угольных суспензий, содержащих различное количество молотого угля, и свойства чистой бентонитовой суспензии имеют существенное различие, причем тенденция к увеличению эффективной вязкости суспензии с повышением содержания молотого угля сохраняется.

Введение 1,0 % (мас.) понизителя вязкости позволяет существенно повысить содержание твердой фазы в суспензиях; при этом с увеличением относительного содержания бентонита эффективность действия понизителя вязкости возрастает. Критическая концентрация структурообразования (ККС-2) для суспензий на основе Черкасского активированного бентонита с соотношением бентонит : уголь 1 : 2 увеличивается с 10 до 17 %, а с соотношением 2 : 1 — с 13 до 24 %. Аналогичная тенденция сохраняется и для других видов бентонитов — как активированных кальциевых, так и природных натриевых (табл. 1.41).

Действие одного и того же понизителя вязкости на различные виды бентонитов неодинаково, и, как следствие, поведение бентонито-угольных суспензий изменяется не только от соотношения бентонит : уголь, но и от типа бентонитов. Введение понизителя вязкости несколько эффективнее при изготовлении бентонито-угольных суспензий на основе активированных кальциевых бентонитов, чем в случае применения природных натриевых бентонитов.

1.41. Критическое содержание (мас. доля, %) сухого вещества в суспензии с различным соотношением бентонит: уголь

Бентониты	1 : 2	1 : 1	2 : 1	1 : 0
Черкасский активированный	10	12	13	13,5
То же, с ПВ	17	20	24	28
Болгарский активированный	6	7	8	11
То же, с ПВ	12	14	16	18
Асканский природный натриевый	13	15	17	19
То же, с ПВ	18	21	24	28

Известны примеры изготовления бентонитовых суспензий на основе как комового, так и порошкообразного бентонита. Например, для приготовления суспензии без предварительной сушки, помола и просева бентонита последний загружают в комовом или тестообразном состоянии в глиномешалку, представляющую собой усеченную восьмигранную пирамиду, на вертикально оборудованном валу которой закреплены две крыльчатки и трехлопастной винт. Процесс перемешивания воды и бентонита длится 20...60 мин в зависимости от состояния глинистого сырья, размеров его кусков и требуемой консистенции суспензии, которая выпускается из мешалки самотеком, фильтруется через решетку и через систему накопительного и раздаточного баков поступает к бегунам.

Практикуется использование специальных участков механизированного приготовления суспензии (до 100 т/ч). Бентонитовую глину через решетку с ячейками 300 × 300 мм и промежуточный бункер подают на зубчатые двухвальцевые дробилки для измельчения кусков до размера 50 × 50 мм и менее. Глина поступает в глиномешалку, оборудованную краном для приема воды (температура 60...70 °С) и краном для взятия пробы готовности суспензии. Затем суспензию подают в промежуточные емкости, где она барботируется и насосами через систему трубопроводов подается к смесеприготовительному оборудованию. В течение 30...45 мин перемешивания получают бентонитовую суспензию плотностью 1,15...1,23 г/см³.

Известна конструкция узла приготовления суспензии, состоящего из глиномешалки без осевого вала и лопастей, в котором перемешивание бентонитовой суспензии проводится с помощью наклонного чугунного диска, установленного в днище металлической емкости. Диск, имеющий рифленую обтекаемую поверхность, приводит суспензию во вращательное движение (740 мин⁻¹). По наклонному дну глиномешалки и по ее внутреннему периметру уложены трубы для подачи сжатого воздуха в целях дополнительного перемешивания суспензии в периферийных зонах емкости. Две мешалки производительностью до 2,5 м³/ч загружаются и разгружаются поочередно без выключения электродвигателей. За 30 мин перемешивания плотность суспензии достигает 1,25...1,35 г/см³ и поддерживается на этом уровне.

На крупных предприятиях при массовом изготовлении отливок в условиях механизированного и автоматизированного производства эксплуатируются установки для приготовления суспензии из порошкообразных бентонитов, например установка фирмы Musso (Италия), используемая на Волжском автомобильном заводе. В процессе работы заданное

количество каждого из составляющих суспензий подается в бак предварительного смешивания, затем суспензия перекачивается в бак окончательного смешивания с двумя показателями уровня. При достижении суспензией верхнего уровня все дозирующие устройства бака предварительного смешивания и его мешалка выключаются, а при достижении нижнего уровня – автоматически включаются. Из бака окончательного смешивания суспензия перекачивается в бак раздачи, где установлены две мешалки для поддержания составляющих суспензий во взвешенном состоянии. Бак раздачи оборудован четырьмя указателями уровня – от минимального уровня до уровня безопасности, при достижении суспензией которого насосы перекачивания автоматически выключаются. Установка оборудована промыточной аппаратурой для удаления отложений в трубопроводах по окончании работы. При вместимости мешалки предварительного смешивания 600 кг цикл приготовления суспензии составляет около 7 мин.

Опыт промышленного применения бентонитовых и бентонитугольных суспензий указывает на многообразие способов их приготовления с использованием стандартного и нестандартного оборудования. Общим является наличие в установках для приготовления суспензий трех основных узлов: загрузки исходных компонентов, перемешивания их до заданных параметров и раздачи готовой суспензии в смешивающие бегуны.

Узел перемешивания представляет собой один или несколько смесительных агрегатов для измельчения и диспергирования глинистого сырья, обработки его реагентами – понизителями вязкости, создания однородной высококонцентрированной суспензии.

Все типы смесительных аппаратов в зависимости от угла, составляемого лопастью мешалки с осью вала, могут быть разделены на аксиально-поточные и радиально-поточные.

К аксиально-поточным относят мешалки, у которых угол, составляемый лопастями с осью вала, менее 90°. Представителями таких мешалок являются пропеллерные (винтовые), турбинные открытого типа и наклонно-лопастные мешалки. Для перемешивания подвижных систем (твердое тело + жидкость) наиболее часто используют переносные или стационарные пропеллерные мешалки. Чтобы обеспечить создание потока, распространяющегося от поверхности жидкости к дну сосуда, перемешивающие элементы обычно устанавливают наклонно с использованием отражательных перегородок, способствующих интенсивному перемешиванию тонких взвесей и препятствующих образованию воронок.

Роль отражающих перегородок выполняют тонкие пластины, укрепленные вертикально на внутренних стенках емкости в радиальном направлении. Смесительный агрегат, снабженный таким количеством перегородок, при котором дальнейшее добавление их не изменяет характера течения жидкости, называют аппаратом с полностью отраженным потоком. В оптимальном варианте обычно достаточно четырех перегородок шириной $1/12$ диаметра смесительной камеры.

К радиально-поточным относят мешалки, лопасти которых параллельны оси вала. Многолопастные мешалки относительно малых диаметров называют турбинными, а большие тихоходные с двумя–четырьмя лопастями–лопастными. К этому же типу относят якорные и рамные (якорнорамные) мешалки. Более широкое распространение при изготовлении бетонитовых суспензий получили турбинные и лопастные мешалки с вертикальным валом.

Главным критерием, определяющим режим течения потока суспензий в аппаратах-мешалках, является центробежный критерий Рейнольдса:

$$Re_{ц} = \rho n d_m^2 / \mu,$$

где ρ – плотность суспензии, $г/см^3$; n – частота вращения, $с^{-1}$; d_m – диаметр мешалки, $м$; μ – динамический коэффициент вязкости, $с/м^2$.

При $Re_{ц} > 10000$ поток в смесительном аппарате турбулентный. При значениях $Re_{ц}$ в пределах $10...10000$ находится область, в которой поток не является ламинарным, но и не сформировался как турбулентный. Чисто ламинарный поток формируется при значении $Re_{ц} < 10$. Для приготовления бетонитовых суспензий обычно применяют низкоскоростные мешалки с передачей через редуктор; однако для быстрого диспергирования зачастую используют высокоскоростные мешалки. При первоначальном перемешивании компонентов суспензии поток в мешалке должен быть турбулентным, т.е. $Re_{ц}$ должен быть более 10000. Практическое использование различных типов мешалок, предназначенных для получения бетонитовых суспензий, позволяет сделать вывод, что приготовление суспензии желателно осуществлять двукратным перемешиванием в мешалках, работающих при частотах вращения соответственно $19...29$ и $5,8...7,0 с^{-1}$.

Анализ гидромеханики перемешивания бетонитовых суспензий и типового оборудования для смешивания глинистых взвесей дает основание рекомендовать при проектировании узла перемешивания использование двух-трех эффективных мешалок, работающих с различными скоростными параметрами перемешивания. Рекомендуется использовать в

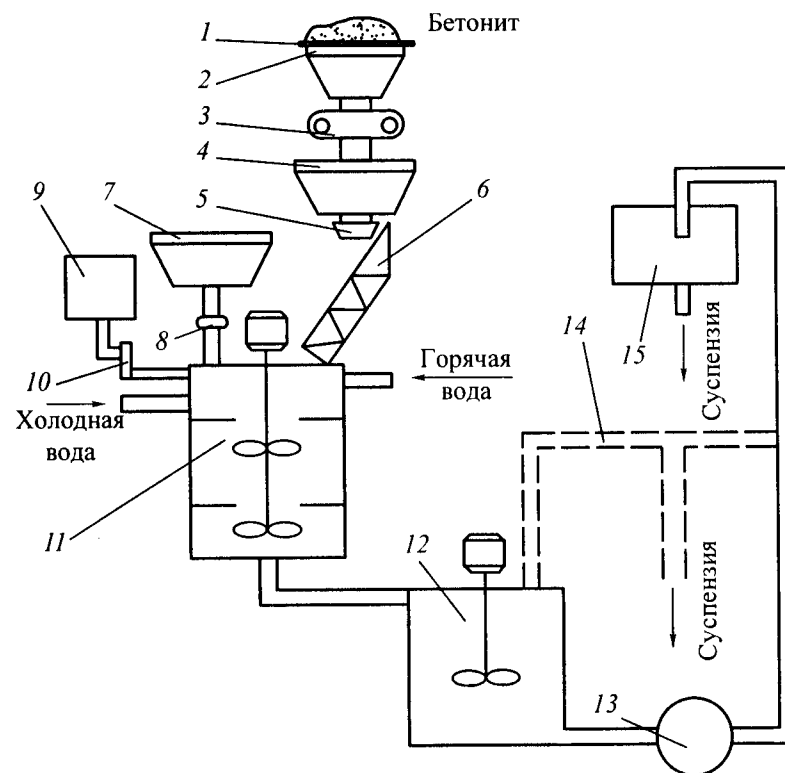


Рис. 1.36. Принципиальная схема установки для приготовления бетонитовой суспензии из комового бетонита:

- 1 – решетка; 2 – промежуточный бункер; 3 – двухвальцовая дробилка; 4 – приемный бункер бетонита; 5 – весовой дозатор; 6 – шнековый питатель; 7 – бункер молотого угля; 8 – звездчатый дозатор; 9 – бакоч раствора ПАВ; 10 – объемный дозатор раствора ПАВ; 11 – мешалка предварительного перемешивания; 12 – мешалка окончательного перемешивания; 13 – центробежный насос; 14 – пульпопровод; 15 – раздаточный бачок

начальной стадии перемешивания наклонно установленную высокоскоростную пропеллерную мешалку, гарантирующую эффективность процесса диспергирования бетонита. После предварительного перемешивания суспензию следует переправить в наполнительный бак-мешалку окончательного перемешивания, снабженный вертикальными низкообо-

1.42. Составы водных композиций концентрированных бентонитовых суспензий для автоматических формовочных линий и для механизированного изготовления форм

Бентонит	Массовая доля компонентов суспензии, %			Массовая доля твердой фазы суспензии, %
	Бентонит	Уголь	Понижитель вязкости (от бентонита)	
Кальциевый природный	20...28	—	—	20...28
	16...22	5...8	—	20...28
Кальциевый активированный	24...30	—	0,05...0,07	24...30
	16...22	7...10	0,03...0,05	24...32
Натриевый природный	10...18	—	—	10...18
	10...14	2...5	—	12...18
	22...38	—	0,05...0,17	22...28
	14...22	7...10	0,03...0,05	22...28

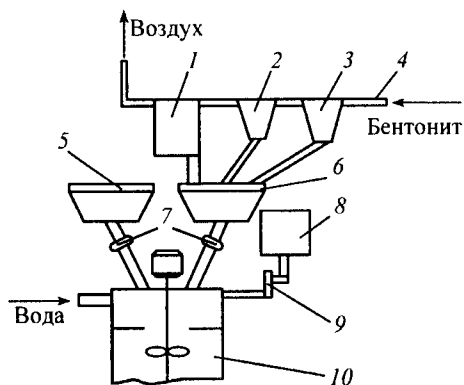


Рис. 1.37. Принципиальная схема узла загрузки исходных компонентов для приготовления суспензии из порошкообразного бентонита:

1 – фильтр; 2 и 3 – циклоны; 4 – система пневмотранспорта; 5 – бункер молотого угля; 6 – бункер порошкообразного бентонита; 7 – звездчатый дозатор; 8 – бачок раствора ПАВ; 9 – объемный дозатор раствора ПАВ; 10 – мешалка предварительного перемешивания

ротными пропеллерными мешалками. Аналогичное решение узла перемешивания бентонитовой суспензии осуществлено на Волжском автомобильном заводе.

При эксплуатации установок для приготовления бентонитовых суспензий целесообразно использовать воду, нагретую до температуры 50...70 °С, в случае применения как комового, так и порошкообразного бентонита.

Принципиальные схемы установок (рис. 1.36 и 1.37) предусматривают возможность получения бентонитовых и бентонито-угольных суспензий различной концентрации (табл. 1.42). В составе формовочных песчано-бентонитовых смесей применяют различные добавки, улучшающие физико-механические и технологические свойства формовочных смесей, интенсифицирующие процесс их приготовления, способствующие более качественному формообразованию, повышающие качество поверхности отливок.

1.2.1.2. Углеродистые добавки

Для улучшения товарного вида отливок и уменьшения пригара в составе формовочных смесей используют углеродосодержащие материалы, такие как молотый уголь, каменноугольная пыль, битум, кероген и другие органические вещества (табл. 1.43), к которым предъявляются следующие основные требования: максимальный выход "блестящего углерода"; оптимальный выход летучих; оптимальные температуры термического разложения; наличие пластических свойств; технологическая совместимость с другими формовочными материалами, входящими в состав смеси; технологичность; соответствие нормам санитарно-гигиенических условий производства.

Основной противопригарной добавкой в составе песчано-бентонитовых формовочных смесей является молотый каменный уголь, применение которого наиболее целесообразно ввиду его сравнительно низкой стоимости, доступности и эффективности.

Противопригарное действие каменного угля связывают с образованием пиролитического (блестящего) углерода при разложении угля в момент контакта формы с расплавленным металлом. Газифицирование угольной пыли, начинающееся при температуре около 100 °С, развивается вначале медленно, а затем, по достижении точки размягчения, очень быстро, что приводит к образованию восстановительной атмосферы в поверхностном слое формы. В интервале температур размягчения угля,

1.43. Характеристики некоторых углеродсодержащих противопрigarных материалов

Материал	Содержание углерода, %	Выход летучих, %	Выход "блестящего углерода", %
Каменный уголь (Куз-басс) марок:			
К	88...92	18...24	2,5...3,5
КЖ	87...88	27...30	3,0...5,0
Ж	85...87	31...38	5,0...9,0
Г	82...84	37...41	7,0...8,5
Каменноугольный пек	92...94	30...70	38...40
Пек с битумом	80...94	45...60	34...42
Торф	55...65	65...70	5...6
Мазут	—	90...98	30...32
Древесная мука	48...52	55...65	2,5...3,5
Масла эмульсионные	52...88	75...85	26...58
Синтетические полимеры	55...95	до 100	до 92
"Кероген-70"	89...90	70...73	25...27

совпадающем с интервалом интенсивного выделения из формовочной смеси газов, уголь вспучивается и вследствие большого объемного расширения проникает в поры смеси, обволакивая зерна песчаной основы полукоксом. Из углеводородов, содержащихся в газовой фазе, при температуре свыше 600 °С выделяется пиролитический углерод, оседающий в виде тонкой пленки на поверхности кварцевых зерен, находящихся в зоне интенсивного прогрева формы металлом. Пиролитический углерод благодаря высокой прочности сцепления с зернами кварца и незначительной смачиваемости металлом уменьшает проникновение металла в поры формы.

Высокое содержание летучих в составе углей гарантирует высокий выход пироуглерода при уменьшенном выходе кокса. При выборе углеродсодержащей добавки важное значение имеет температурный интервал размягчения, при котором уголь переходит в пластическое состояние, а затем коксуется. Увеличение интервала пластического состояния углей до уровней температурного расширения кварца (соответственно 573 °С и 870 °С) способствует уменьшению температурных напряжений в форме, снижая вероятность возникновения ужимин на отливках. Наибольшую температуру размягчения (350 °С) имеют угли, содержащие 35 % летучих. Уголь должен давать максимальное количество летучих и минимальное количество кокса во избежание образования прочных коксовых и полукоксовых мостиков между зернами кварца, что в значительной степени ухудшает выбиваемость смесей. Кроме того, коксовые образования, характеризующиеся высокой пористостью, входящие в состав оборотной смеси, требуют введения дополнительной влаги в процессе смешивания.

Оптимальным вариантом следует считать применение углей с содержанием углерода около 87 % (мас.), имеющих максимальные пластические свойства при температуре около 500 °С. В составе единых формовочных смесей следует использовать угли с 25...35 % летучих и выходом пироуглерода не менее 10 %.

Гранулометрический состав каменноугольной добавки должен примерно соответствовать зерновой структуре применяемого кварцевого песка.

Применение каменного угля в тонкоразмолом (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 противопрigarной добавки 65...85 % (мас.). При машинной формовке встряхиванием с подпрессовкой используют угли более тонкого измельчения (0,063...0,2 мм).

К недостаткам каменноугольной противопрigarной добавки следует отнести низкий выход пироуглерода, накопление в процессе оборота смеси мелочи, снижение газопроницаемости смеси при использовании мелкодисперсного молотого угля, ухудшение санитарно-гигиенических

условий работы. Для устранения этих недостатков практикуют применение композиций из углеродсодержащих материалов (жирного или коксующегося каменного угля, пека, битума, керогена, торфа и др.). Применяют также твердые продукты переработки нефти – асфальтовые продукты, нефтяной кокс и битум взамен молотого угля. Эффективность их применения обусловлена высоким выходом пироуглерода – более 40 %.

Практикуют применение жидких углеродсодержащих добавок, например мазута, однако этот компонент в составе песчано-бentonитовых смесей вызывает обильное дымовыделение, что нецелесообразно по санитарно-гигиеническим условиям. К жидким противопопригарным добавкам относят также битуминизированные эмульсии, газойль, петролеум и др. Преимуществами жидких противопопригарных добавок являются повышение противопопригарных свойств, улучшение условий автоматического дозирования в бегуны, повышение газопроницаемости смесей путем уменьшения содержания мелочи, улучшение санитарно-гигиенических условий, сокращение складских помещений. К недостаткам жидких углеродсодержащих добавок следует отнести уменьшение эффективности их действия с увеличением толщины стенок отливок.

Содержание противопопригарных добавок составляет % (мас.): природного молотого каменного угля 3,0...6,0 синтетических композиций 1,6...2,0, жидких углеродсодержащих материалов 0,75...2,0.

В качестве стабилизатора влажности песчано-бentonитовой смеси, а также для повышения ее пластичности и улучшения качества отпечатка формы используют злаковые добавки в виде порошков, крахмалит (модифицированный набухающий крахмал), меляссу (кормовую патоку), экструзионные крахмалсодержащие реагенты, продукты переработки растительного сырья и их разнообразные композиции. В зависимости от содержания в этих технологических добавках крахмалистых соединений и назначения песчано-глинистых формовочных смесей их содержание (% , мас.) в смесях находится в пределах: для чугунных отливок 0,1...0,5, для стальных отливок 0,3...1,0.

В зарубежной практике получили широкое распространение комплексные добавки – премиксы, или компаунды, стабилизирующие свойства песчано-бentonитовых смесей, снижающие расход формовочных материалов, улучшающие условия автоматического дозирования компонентов смеси в бегуны, снижающие дефекты форм и отливок. Премиксы представляют собой механическую смесь компонентов формовочной смеси, состав которой и количественные соотношения между компонен-

1.44. Примерные составы (мас. доля, %) компаундных порошков

Материал	Компаундные порошки					
	1	2	3	4	5	6
Молотый бентонит	52...60	56...60	60...64	64...70	92...95	93...96
Молотый уголь	37...45	36...40	32...36	24...32	–	–
Крахмалосодержащий материал	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	3...4	2,5...3,5
Понижитель вязкости	–	–	0,2...0,6	0,3...1	0,5...2	–
Пылеподавляющий материал	1...2	1...2	–	1...2	1...2	1...2

тами определяются назначением смеси (табл. 1.44). Премиксы, используемые при приготовлении формовочных смесей, предназначенных для получения чугунных отливок, содержат бентонит, молотый уголь, крахмалсодержащие добавки, различные ПАВ. При изготовлении стальных отливок используют премиксы без углеродсодержащих материалов. Рациональный подбор рецептур премиксов обеспечивает возможность их эффективного и универсального воздействия на качество песчано-бentonитовых формовочных смесей.

1.2.1.3. Составы смесей

Технологический процесс приготовления песчано-бentonитовых смесей включает операции дозирования сыпучих и жидких компонентов, их смешивания и разрыхления перед выдачей на формовку.

Для дозирования сыпучих материалов используют объемные и весовые дозаторы; пылевидные материалы дозируют большей частью шнековыми дозаторами, а жидкие компоненты смесей – объемными. Для обратной смеси, как правило, применяют ленточные, коробчатые и бункерные объемные дозаторы.

1.45. Продолжительность (мин.) процесса приготовления песчано-бентонитовых смесей

Смесь	Бегуны	
	с вертикально-вращающимися катками	с горизонтально-вращающимися катками
Единая	(3,0...5,0)/(5,0...8,0)	(1,5...2,0)/(2,0...2,5)
Облицовочная	(5,0...8,0)/(10,0...13,0)	(1,5...2,5)/(2,0...3,0)
Наполнительная	2,5...4,0	1,0...1,2

Примечание: Цифры для единой и облицовочной смесей в числителе относятся к смесям с прочностью при сжатии во влажном состоянии до 0,07 МПа, в знаменателе – до 0,2 МПа.

Подачу материалов в бегуны осуществляют в такой последовательности: подача сухих компонентов (оборотная смесь, песок, уголь, бентонит), подача жидких компонентов смеси (вода, бентонитовая суспензия), подача технологических добавок (крахмалистые, ПАВ); затем осуществляют окончательное смешивание всех компонентов, продолжительность которого зависит от состава смеси и типа смесителя.

Рекомендуемая продолжительность технологического процесса приготовления песчано-бентонитовых смесей для формовки по-сырому приведена в табл. 1.45.

Составы песчано-бентонитовых формовочных смесей приведены в табл. 1.46 и 1.47.

Важнейшим параметром песчано-бентонитовых смесей, определяющим основные физико-механические и технологические свойства смесей, является влажность, регламентируемая ГОСТ 23409.5–78. Изменение влажности бентонитовых смесей сильно влияет на их свойства. Оптимальная влажность смесей определяется по зависимости газопроницаемости от влажности, а именно выбирается смесь с максимальной газопроницаемостью. Для восполнения потерь влажности смеси в процессе транспортировки и изготовления форм вода добавляется в таком количестве, чтобы после изготовления формы смесь имела влажность в соответствии с диаграммой (рис. 1.38).

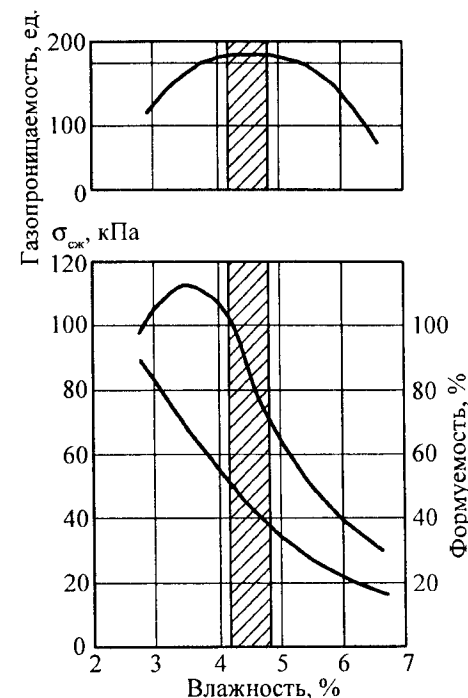


Рис. 1.38. Влияние влажности бентонитовой смеси на газопроницаемость, прочность при сжатии во влажном состоянии и формуемость

Повышенное содержание влаги в формовочной смеси снижает прочностные характеристики смесей, увеличивает их газотворность, приводит к оолитизации зерен песчаной основы, вызывает пригар и повышенные шероховатости поверхности отливок. Заниженное содержание влаги в формовочной смеси увеличивает ее осыпаемость и снижает прочностные свойства. Достаточная степень однородности формовочной смеси при перемешивании компонентов обеспечивается в условиях более низкого влагосодержания смесей, т.е. на нижнем уровне оптимального соотношения системы вода : бентонит для каждой разновидности бентонитовой глины. При формовке по-сырому для смесей, уплотняемых прессованием, рекомендуется влажность в пределах 3...4 %. Для смесей, уплотняемых встряхиванием или применяемых при ручной формовке, влажность обычно составляет 4,0...6,0 %.

1.46. Типовые песчано-бентонитовые смеси, применяемые для формовки по-сырому при изготовлении чугуновых отливок

Смесь и способ формования	Отливки	Состав формовочной смеси, мас. доля, %					Физико-механические и технологические свойства смесей					
		Оборотная смесь	Кварцевый песок	Бентонит	Молодой уголь или заменитель	Добавки	Прочность при сжатии, МПа	Влажность, %	Газопроницаемость, ед, не менее	Общее содержание мелочичи, %	Содержание активного бентонита, %	Потери при прокаливании, %
Единая для автоматических пескоструйных линий безопочной формовки типа ДИСМАТИК	Мелкие	93...98	2,5...6	0,2...1,0	0,1...1,2	0,02...0,06 крахмалистые	0,17...0,21	3,2...4,0	100	11...13	7...8	3,5...5,0
		91...96	3...7	Бентонитовая суспензия 1,2...3,0		0,02...0,04 крахмалистые	0,15...0,19	3,1...3,5	100	9...12	6...7	3,0...4,0
Единая для автоматических формовки прессованьем	Мелкие и средние	88...93	6...10	0,5...1,5	0,5...1,0	0,01...0,03 ПАВ	0,09...0,14	3,5...4,0	120	9...12	6...7	3,5...4,5

Продолжение табл. 1.46

Смесь и способ формования	Отливки	Состав формовочной смеси, мас. доля, %					Физико-механические и технологические свойства смесей					
		Оборотная смесь	Кварцевый песок	Бентонит	Молодой уголь или заменитель	Добавки	Прочность при сжатии, МПа	Влажность, %	Газопроницаемость, ед, не менее	Общее содержание мелочичи, %	Содержание активного бентонита, %	Потери при прокаливании, %
Единая для машинной формовки встряхиванием с подпрессовкой	Мелкие и средние	93...94	5...6	0,5...1,0	0,5...1,0 пек	—	0,05...0,07	3,5...4,5	100	8...10	4...5,5	3,5...4,5
		90...95	3...8	1...2,5	1...1,5	0...0,5 мазут	0,04...0,06	3,5...4,5	100	9...11	4,5...6,0	4,0...4,5
Облицовочная для машинной формовки встряхиванием с подпрессовкой	Средние и крупные	40...75	20...50	4...8	1...2,0	1...1,5 ССБ	0,04...0,06	4...5	130	8...10	4...5,5	3,5...4,5

1.47. Типовые песчано-бентонитовые смеси, применяемые для формовки по-сырному при изготовлении стальных отливок

Смесь и способ формообразования	Отливки	Состав формовочных смесей, мас. доля, %				Физико-механические и технологические свойства смесей				
		Оборотная смесь	Кварцевый песок	Бентонит	Добавки	Прочность при сжатии, МПа	Влажность, %	Общее содержание мелочи, %	Содержание вяжущего, %	Газопроницаемость, ед. не менее
Единая для автоматических пескочувствительных литейных безопочной формовки типа Дисаматик	Мелкие	92...95	5...8	1,2...2,0	0,05...0,1 крахмала-листья	0,17...0,21	3,1...3,5	11,0...13,0	7,0...8,0	100
		82...92	6...12	3,0...6,0	0,05...0,1 крахмалы; 0,01...0,03 ПАВ	0,09...1,3	3,5...4,5	10,0...12,0	5,5...7,0	120
		88...92	5...7	2,5...4,0 бентонитовая суспензия	0,04...0,08 крахмалы	0,05...0,07	3,5...5,0	8,0...10,0	4,5...5,5	120

Продолжение табл. 1.47

Смесь и способ формообразования	Отливки	Состав формовочных смесей, мас. доля, %				Физико-механические и технологические свойства смесей				
		Оборотная смесь	Кварцевый песок	Бентонит	Добавки	Прочность при сжатии, МПа	Влажность, %	Общее содержание мелочи, %	Содержание вяжущего, %	Газопроницаемость, ед. не менее
Облицовочная для машинной формовки встряхиванием с подпрессовкой	Мелкие	40...80	16...53	6...10	0,01...0,03 ПАВ	0,04...0,06	3,5...4,0	8,0...11,0	4,5...5,5	100
		40...75	20...52	8...12	0,5...1,2 ССБ	0,04...0,07	4,0...5,0	10,0...13,0	5,0...6,5	120
		40...60	33...51	10...13	1,0...1,5 ССБ	0,05...0,07	4,5...5,5	12,0...14,0	5,5...7,0	130

Показатель газопроницаемости формовочных смесей, регламентируемый ГОСТ 23409.6–78, определяется составом смеси и степенью ее уплотнения. Низкая газопроницаемость приводит к появлению вскипов, газовых раковин, взрывного пригара. Применение смесей, характеризующихся повышенным уровнем газопроницаемости, ухудшает качество поверхности отливки вследствие проникновения жидкого металла в поры формы. Оптимальная газопроницаемость устанавливается экспериментально с учетом специфики производства и обеспечивает условия для качественного перемешивания и равномерного распределения тонкодисперсных компонентов формовочной смеси.

Предел прочности при сжатии во влажном состоянии регламентируется ГОСТ 23409.7–78. Этот параметр песчано-бентонитовых смесей является функцией многих факторов и зависит от влажности смеси, содержания в ней активного бентонита, зернового состава (содержания мелочи) и степени уплотнения. Недостаточная прочность при сжатии приводит к разупрочнению форм, их деформации, что зачастую является следствием нарушения оптимальности состава формовочной смеси и неудовлетворительной степенью перемешивания ее компонентов. Это вызывает ухудшение качества поверхности отливок (подутость, механический пригар), а также способствует появлению земляных раковин и засоров в отливке. В условиях ручной и машинной формовки рекомендуется использовать песчано-бентонитовые смеси, характеризующиеся прочностью при сжатии во влажном состоянии в пределах 50...80 кПа. При изготовлении отливок на автоматических линиях этот показатель должен быть 90...210 кПа (верхний предел соответствует условиям безопасной формовки).

Формуемость определяется ГОСТ 23409.15–78 и характеризует вязкость (сыпучесть) смесей в неуплотненном состоянии, т.е. способность формовочной смеси хорошо распределяться по высоте и площади опоки. Формуемость зависит от влажности смеси: чем ниже влажность, тем выше формуемость. При формуемости 75...85 % смесь приобретает оптимальные свойства, гарантирующие равномерную плотность формы по объему. Формуемость, характеризующая состояние воды в смеси, имеет постоянное значение при сохранении постоянного соотношения вода : бентонит в песчано-бентонитовой смеси. При заниженных показателях формуемости затрудняется процесс перемешивания компонентов и равномерность их распределения в объеме смеси, увеличивается оолитизация зерен песчаной основы, что приводит к дефектам на поверхности отливок.

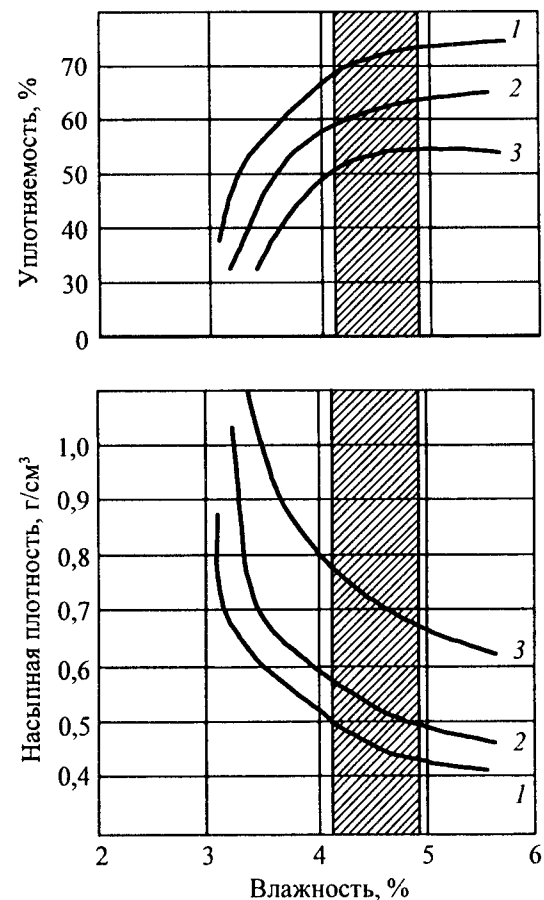


Рис. 1.39. Влияние влажности на уплотняемость и насыпную плотность смесей при содержании бентонита 8, 10 и 12 % (мас.) – кривые соответственно 1, 2 и 3

Влагосодержание формовочной смеси определяет уровень ее насыпной плотности и уплотняемости, что в значительной степени влияет на эффективность и качество процесса формообразования (рис. 1.39).

Показатель насыпной плотности формовочных смесей, определяемый ГОСТ 23409.4–78, характеризует степень однородности плотности

смеси по объему формы. Повышение насыпной плотности способствует выравниванию плотности смеси в процессе формообразования, но в ряде случаев может привести к снижению точности отливок. Заниженная насыпная плотность формовочной смеси вызывает оолитизацию зерен песчаной основы, механический и химический пригар. Для песчано-бентонитовых смесей, уплотняемых прессованием, рекомендуется насыпная плотность 900...1000 кг/м³, а при уплотнении встряхиванием и при ручной формовке – 600...900 кг/см³. Уплотняемость формовочной смеси регламентируется ГОСТ 23409.13–78. Уровень уплотняемости зависит от влажности песчано-бентонитовой смеси, размеров и формы зерен песчаной основы и содержания бентонита. Завышенный уровень уплотняемости приводит к вздутию форм, а при низкой уплотняемости повышается осыпаемость формы, появляются земляные раковины и другие дефекты отливок. При формовке по-сырому для автоматических линий рекомендуется поддерживать уровень уплотняемости в пределах 35...45 %, а в условиях машинной (встряхивание) и ручной формовки – 40...60 %.

Одной из важных характеристик песчано-бентонитовых смесей является прочность при разрыве в зоне конденсации влаги. Этот показатель регламентируется ГОСТ 23409.16–78, и его уровень особенно важен при использовании песчано-бентонитовых смесей на автоматических формовочных линиях. Прочность при разрыве в зоне конденсации влаги определяется качеством используемого в формовочных смесях бентонита, у которого этот показатель должен быть в пределах 2,0...3,0 кПа. Заниженная прочность при разрыве в зоне конденсации влаги увеличивает склонность песчано-бентонитовой смеси к образованию ужимин на отливках.

Тщательным подходом к выбору и составу компонентов песчано-бентонитовых смесей, к технологии их приготовления и контролю качества определяются высокие производительность формовочного оборудования и качество отливок.

1.2.2. Требования к ПГС в зависимости от способа уплотнения

Отливка и ее качество – результат взаимодействия системы "форма-металл". Основные типовые составы формовочных смесей (см. табл. 1.46 и 1.47) позволяют сделать два вывода:

1) с переходом от машинной формовки к автоматическому процессу формообразования (автомат или полуавтомат) требования к влажности и прочностным характеристикам формовочной смеси изменяются (влаж-

ность уменьшается, а прочностные характеристики смеси увеличиваются), жесткость модельной оснастки (деревянные модели заменяются металлическими) и опок увеличивается, а плотность монтажа моделей на подмодельной плите уменьшается;

2) с переходом на импульсные методы уплотнения требования как к свойствам формовочной смеси, так и к прочностным параметрам модельно-опочной оснастки становятся более жесткими, а плотность же монтажа моделей уменьшается.

Все многообразие существующих способов механического уплотнения разовых форм можно разбить на два больших класса: динамические и статические способы. Широко используются на практике также различные комбинации динамических и статических способов.

В последние годы наибольшее развитие из-за универсальности, высокой производительности и технологической гибкости получили динамические и комбинированные способы уплотнения. Часть из этих способов сравнительно молоды и только начинают широко применяться и исследоваться (импульсные способы); часть способов уже стали традиционными (встряхивание, пескодувный, пескометный способы) и имеют свои классификации (по роду привода, по характеру рабочего процесса и т.д.) Основными преимуществами динамических способов являются повышение текучести смеси и возможность создания нагружения высокой интенсивности малоомощными приводами.

Деформация формовочной смеси в процессе ее уплотнения является проявлением процессов, протекающих в смеси под действием поля напряжений, создаваемого внешней нагрузкой. Напряжения вызывают перемещения структурных агрегатов и отдельных частиц, из которых состоит смесь, сопровождающиеся изменением их взаимного расположения и даже частичным разрушением. Все деформации могут быть разделены на две группы: объемные деформации сжатия, при которых частицы смеси преимущественно сближаются, укладываются более плотно, и деформации сдвига, сопровождающиеся смещением частиц с изменением их взаимного расположения. Преимущественный характер деформирования зависит от параметров и характера нагрузки. В зависимости от параметров и характера внешней нагрузки в толще (слое) деформируемой смеси (хотя и сама толщина (слой) зависит от параметров и характера внешней нагрузки) могут происходить следующие виды перемещений: 1) взаимные смещения структурных агрегатов и отдельных частиц смеси с разрушением удерживающих их связей, сопровождающиеся их более плотной укладкой и изменением ориентации глинистых частиц; 2) обжатие и

разрушение структурных агрегатов, обычно связанное с уплотнением смеси; 3) выжимание свободной воды и воздуха из пор смеси, сопровождающее более плотную укладку структурных агрегатов и частиц, приводящее к уменьшению пористости смеси; 4) сжатие и выжимание пленок адсорбированной воды в точках контакта. Роль каждого из этих явлений в общем процессе деформирования зависит от зернового состава, типа связующего, влажности смеси и определяется напряжениями, возникающими в смеси под действием внешней нагрузки. Напряжения преодолевают связи, существующие в точках контакта между отдельными частицами и структурными агрегатами, и вынуждают их перемещаться в новое, более устойчивое положение, соответствующее внешней нагрузке. Некоторые из указанных выше деформаций являются необратимыми, другие часто восстанавливаются при удалении нагрузки, т.е. являются упругими. Особенность упругих деформаций формовочной смеси – замедленность их протекания. Необратимые деформации смеси называют обычно пластическими, хотя это не вполне соответствует понятию, вкладываемому в этот термин в строительной механике, где к категории пластических относят только необратимые деформации изменения формы тела при сохранении постоянного объема. В литейной практике существует большое количество разнообразных методов определения пластических свойств смесей, особенно текучести, однако общепризнанных способов контроля пока нет. На наш взгляд, это обусловлено многообразием способов уплотнения, в которых деформирование смеси определяется прежде всего параметрами и характером внешней нагрузки, например известная проба на текучесть Г.М. Орлова для статического уплотнения. Учет параметров и характера внешней нагрузки позволит более объективно оценивать поведение смеси в процессе ее уплотнения.

Текучесть смеси и ее переход в уплотненное состояние определяется как свойствами самой смеси, так и величиной и временем действия внешней нагрузки. При этом принципиальное значение имеет характер приложения нагрузки, поскольку это определяет технологические возможности процесса формирования свойств формы, характеризует параметры оборудования и оснастки. Обобщая существующие способы динамического уплотнения по характеру приложения внешней нагрузки, их можно разделить по следующим признакам.

- 1) по числу и форме приложения динамических воздействий на смесь;
- 2) интенсивности (величине) действующих воздействий (нагрузок);

3) длительности действующих динамических воздействий (нагрузок);

4) наличие или отсутствие внешней статической нагрузки (динамико-статические или статико-динамические способы уплотнения).

Перечисленные факторы в полной мере определяют параметры и характер внешней нагрузки.

По числу нагружений и по форме импульса динамических воздействий на смесь выделены две группы: одноразовые, уплотнение при которых происходит за один цикл приложения динамического воздействия (газо-импульсные методы, высокоскоростное прессование (ВСП) и другие), и многократные, при которых уплотнение осуществляется за несколько циклов приложения нагрузок.

Последние по своей природе являются поличастотными.

По интенсивности (величине) действующих динамических нагрузок (воздействий) можно выделить:

интенсивные нагрузки, вызывающие удельные напряжения P в смеси выше пороговых – $P > P_n$ (импульсное уплотнение, ВСП);

нагрузки средней интенсивности, не превышающие пороговых значений, $P_1 < P < P_n$ (встряхивание, импульсно-прессовый метод); P_1 – нагрузка (напряжение), возникающая в смеси, превышающая предел упругости смеси; P_n – пороговая нагрузка (напряжение), возникающая в смеси в процессе воздействия, не превышающая пластических деформаций в смеси;

нагрузку малой интенсивности, значительно меньшую пороговых значений $P < P_0$ (вибропрессование, вибрация), где P_0 – нагрузка (напряжение), развиваемая в смеси в процессе динамического воздействия, не превышающая предел упругости смеси.

По длительности действующие динамические нагрузки различают:

длительные динамические воздействия, у которых время протекания – сотые доли секунды ($10^{-2} \leq \tau \leq 10^{-1}$ с);

кратковременные динамические воздействия, у которых время воздействия – тысячные доли секунды ($\tau \leq 10^{-2}$ с).

Длительность воздействий динамической нагрузки существенным образом влияет на процесс деформирования смеси в процессе ее уплотнения. Проведенные исследования показали, что качественные изменения в процессе уплотнения связаны с характеристиками длительности динамических нагрузок.

Деление по наличию внешней нагрузки, по числу и форме, интенсивности, длительности в начале процесса связано либо с уплотнением только динамическим воздействием (газоимпульсная, воздушно-

импульсная формовка), либо с уплотнением формы с применением динамического и статического воздействия (встряхивание с одновременным прессованием, вибропрессование, импульсно-прессовый процесс). Так, на основе рассмотренных принципов процесс уплотнения встряхиванием, широко применяющийся в современном литейном производстве, характеризуется многократными динамическими инерционными воздействиями, имеющими периодический характер, в зависимости от структуры встряхивающих механизмов характеризуется средней интенсивностью и малой длительностью воздействий, а также часто применяется в сочетании со статическим внешним воздействием (встряхивание с одновременным прессованием).

Таким образом, для исследования основных закономерностей формообразования динамическими способами уплотнения, выявления наиболее перспективных и разработки новых технологических вариантов, проектирования оборудования и технологической оснастки целесообразно классифицировать процессы уплотнения по выделенным признакам характера приложения нагрузки.

Основной технической задачей уплотнения смесей является приведение ее в состояние текучести с целью заполнения заданного объема, а также предельного снижения ее пористости путем заполнения пор и удаления из нее заземленного воздуха.

Как показано выше, эффективность процесса уплотнения существенным образом зависит от параметров нагружения и свойств формовочной смеси. С точки зрения математического моделирования целесообразно выделить преимущественный характер деформаций, что диктуется и особенностями физико-химических явлений, протекающих в смеси и, в первую очередь, непрерывным изменением свойств.

При этом в зависимости от параметров нагружения и свойств смеси, очевидно, будет изменяться и преимущественный характер деформирования, обусловленный прежде всего характером сил трения с точки зрения общей теории деформирования и характером описания: реологическим или математическим. С точки зрения процессов, происходящих при уплотнении, условно разделим общий цикл процесса уплотнения на три стадии. На первой стадии наблюдается переукладка составляющих, так как для этой стадии характерно случайное расположение зерен и воздушных пор, неполный контакт частиц между зернами и конгломератами. Такое строение с позиций физико-химических и реологических свойств можно классифицировать как систему с неустойчивой структурой и преимущественным влиянием сил сухого трения. Под действием динамической нагрузки система легко переходит во вторую стадию путем перестройки случайной структуры системы в устойчивую в результате пере-

укладки и взаимной ориентации зерен и консолидации слоев. Создаются условия, когда систему можно представить в виде набора частиц со смазкой. На этом этапе преобладают силы вязкого происхождения, и смесь приобретает свойства текучести и способность к формообразованию. Третья стадия – стадия уплотнения, на которой достигается незначительное приращение плотности в результате удаления воздушных включений.

Таким образом, для исследования основных закономерностей формообразования на основе математического моделирования, выявления наиболее перспективных и разработки новых технологических вариантов, проектирования оборудования и технологической оснастки целесообразно классифицировать систему "механизм (внешнее воздействие или параметры нагружения) – смесь" по выделенным признакам характера приложения нагрузки и вызванных этим преимущественных деформаций (каждая выделенная стадия нуждается в своих оптимальных режимах воздействия).

Для получения более полной картины уплотнения были рассмотрены различные по интенсивности и длительности внешнего воздействия динамические способы.

Ниже рассмотрены три способа уплотнения формовочной смеси: вибрация, встряхивание, импульсное уплотнение.

1. Способ с использованием периодических динамических воздействий малой интенсивности и длительности – вибрация.

Вибрации вызывают непрерывное изменение взаимного расположения частиц и увеличивают вероятность возникновения комбинаций их расположения, благоприятных для уплотнения смеси, процесс протекает послойно, при этом верхние слои формы недоуплотнены. Ряд исследователей (С.И. Фомченко, П.П. Евстафьев и др.) установили наличие порога текучести у жидкостекольных смесей.

У песчано-глинистых смесей отмечен порог текучести в области низких частот. Эффективность применения процесса возможна только в сочетании с прессованием, при этом рекомендуется применять смеси с влажностью до 4 %.

2. Способ с использованием периодических динамических воздействий средней интенсивности и длительности – встряхивание.

При встряхивании происходит ударное торможение и отскок стола с модельной плитой и опокой, а частицы, элементы и слои уплотняемой формовочной смеси нагружаются согласно указанным процессам движения оснастки в соответствии со своими свойствами, свойствами соседних и нижележащих частиц, элементов и слоев, при этом верхние слои формы недоуплотнены. Процесс протекает послойно. Весь процесс уплотнения смеси по источнику нагружения является ударным, а элементы объема

смеси реализуют свои инерционные свойства. Более правомерным представляется термин "ударно-инерционное нагружение", а импульс, возникающий в конкретных местах формы, называть "импульсом ударно-инерционного нагружения" (импульс нагружения). Протекание процесса характеризуется многократными динамическими воздействиями на смесь, имеющими периодический характер, а в зависимости от структуры встряхивающих механизмов (ВМ) – средней или малой длительностью воздействий. По технологии нет особых требований ни к формовочной смеси, ни к модельно-опочной оснастке. Однако встряхивание имеет большой недостаток – шум > 85 дБА. В 1990-х годах в ФРГ – крупнейшем производителе литейного оборудования – были введены требования по шуму (< 85 дБА), что привело к замене формовочных машин встряхивания на технологию с использованием ХТС нового поколения или применению импульсно-прессовых способов уплотнения.

3. Способ с использованием интенсивных динамических воздействий, длительных и одноразовых – импульсное уплотнение.

При подаче ударной волны газа в замкнутое пространство над смесью из-за перепада давлений и скоростного фильтрующегося потока воздуха смесь начинает уплотняться. При движении газового потока сверху вниз давление газа на верхней границе любого элементарного слоя смеси больше давления на нижней границе того же слоя, в слоях возникают напряжения, которые суммируются по мере удаления от контрлада. Процесс уплотнения в указанных способах протекает послойно, верхние слои формы при этом недоуплотнены.

Из публикаций последних лет следует, что импульсные способы не только патентуются, но и реализуются на практике. Интерес к импульсному уплотнению обусловлен экономическими факторами: повышением размерной точности и снижением массы отливок в среднем на 2...6 % благодаря более благоприятному распределению плотности смеси и прочностной формы по высоте опоки.

Рабочий процесс импульсной формовки условно можно разбить на три этапа: ударное воздействие газов на формовочную смесь, протекание (фильтрацию) в ней газов и движение частиц смеси, обусловленное первыми двумя факторами (собственно процесс уплотнения). Вклад каждого из первых двух этапов в эффективность процесса уплотнения различен, зависит от конструктивных и технологических факторов и определяет преимущественный характер процесса уплотнения.

В зависимости от условий создания ударного воздействия газов различают способы уплотнения смеси: воздушно-импульсный (холодный) – импульсом сжатого воздуха (ВИФ), газоимпульсный (горячий) – импуль-

сом сжигаемого газа.* Анализ числа (в %) патентов по импульсной формовке показывает, что ВИФ занимает приоритетное место.

Преимущества импульсных способов уплотнения смеси над традиционными способами формовки проявляются при учете особых закономерностей и соблюдении определенных технологических положений. Это выдвигает определенные конструктивные и технологические требования.

Конструктивные требования при импульсном уплотнении. Эффект уплотнения определяется значением и характером проявления ударного воздействия газов, которые должны иметь определенные параметры – время нарастания воздействия импульса менее 0,02 с и градиент нарастания давления $> 300 \dots 10^5$ Па/с. Важны также давление над смесью и перепад давлений над смесью и в смеси.

При ВИФ основным является создание быстрооткрывающихся клапанов истечения с большими поперечными сечениями, которые обеспечивали бы высокую скорость нарастания давления над смесью. Большинство патентов по ВИФ связано именно с конструкцией пускового импульсного устройства, гарантирующей требуемые параметры ударного газового импульса. Развитие формовочных машин ВИФ шло в двух направлениях: создания импульсных головок высокого давления с малым объемом ресивера, требующих специальных компрессоров, и совершенствования импульсных машин с большим объемом ресиверов, для работы которых достаточно сетевого давления. При применении высокого давления компрессоры устанавливаются от формовочного агрегата (ФА) на расстоянии > 100 м, а при применении низкого давления ресиверы входят в компоновку ФА.

Успехи в конструировании импульсных головок позволяют разделить процессы ВИФ по значению давления на три группы: 1-я группа – низкого давления (0,3...0,6 МПа), 2-я группа – среднего давления (0,6...1,2 МПа), 3-я группа – высокого давления ($> 1,2$ МПа). В СНГ преобладает 3-я группа, за рубежом – 1-я и 2-я группы.

Эффект уплотнения затрудняется, если не удастся обеспечить заданные параметры импульса, тогда приходится совмещать импульсное уплотнение с прессованием (импульсно-прессовая формовка (ИПФ)). ИПФ относится к процессам 1-й группы, и по технологии требуется установка вент на модельную плиту. Венты необходимы для процессов 3-й группы, применяемых в СНГ. Сформулированы основные технологиче-

* Патентная заявка по ВИФ датируется 1953 г., по ГИФ – 1962 г.

ские требования к ИПФ: градиент нарастания давления $\sim(70...100)10^5$ Па/с, площадь сечения вент $\sim 0,45...0,65$ % площади клапана вдува.

Основные типы конструкций клапанов ВИФ – разгонный, ударный, с рассекателем, а также сопла Лавала и разрывные мембраны. При этом отношение площади сечения выпускного отверстия $F_{в.о}$ клапана к площади поперечного сечения опоки $F_{оп}$ ($F_{в.о}/F_{оп}$) должно находиться в диапазоне 50...150 %. Отечественные рекомендации: $F_{в.о}/F_{оп} = 0,02...0,04$ в установках высокого давления и 0,1...0,2 в установках низкого давления. Разрывные мембраны изготавливают, например, из металлической фольги и применяют в исследованиях. Отношение свободного объема F к объему ресивера V влияет на ход процесса импульсной формовки и является одной из важнейших характеристик всех импульсных формовочных машин. На практике используют отношение объема V ресивера (камеры сгорания) к объему $V_{оп}$ опоки; рекомендуется $V/V_{оп} = 2,8...4,2$.

При ВИФ 1-й группы правильно выбранное отношение $V/V_{оп}$ позволяет получать необходимые параметры импульса.

При ИПФ оптимальное соотношение $V/V_{оп} = 3...4$; $F_{в.о}/F_{оп} = 0,15...0,2$. Давление при ГИФ можно повысить путем добавок газа с большей скоростью горения предварительным разгоном газовоздушной смеси до скорости 20...50 м/с, а также применением факела зажигания вместо свечи. Для этого в камере сгорания устанавливают вентилятор с частотой вращения 1500...3000 мин⁻¹. Применение ГИФ камерного типа целесообразно для форм размером более 1000 × 800 мм, что в ряде случаев позволяет перейти от ЖСС к сырой формовке. В литературе отсутствуют данные о надежности импульсных установок по стабильному обеспечению заданных параметров нагружения (импульса), хотя это очень важно.

Требования к формовочным смесям при импульсных способах уплотнения. В последних исследованиях уделено внимание подбору свойств смеси к импульсным способам уплотнения. При ИПФ и для импульсных процессов высокого давления можно использовать смеси, аналогичные пескодунно-прессовому способу. Ниже представлены состав и свойства формовочной смеси для импульсных способов 1-й группы (низкого давления):

Массовая доля, %:	
пылевидного материала	13...14
активной глины	8,5...9,5
Потери при прокаливании (ППП), %:	
смеси	4, 1...4,8
песка (оборотной смеси)	1,8...2,3

Содержание влаги, %	3...3,5
$\sigma_{сж}$, кПа	190...205
$\sigma_{ср}$, кПа	40...47
Отношение прочности при протяжке (раздавливании)	
$\sigma_{разд}$ к $\sigma_{сж}$ по-сырому	0,16...0,18
Газопроницаемость, ед.	95...110
Уплотняемость, % (по Фишеру)	28...43

Специальными требованиями к смесям, характерными для импульсного уплотнения, являются высокие: начальная степень разрыхления смеси ($\rho < 0,75$ г/см³), текучесть смеси, уплотняемость, требования к содержанию влаги и активного бентонита в смеси и ППП. Оптимальной считается влажность 3,2 %. Если значения содержания влаги и ППП больше указанных выше, то возникает опасность проникновения ударной волны в глубь формы. Это может привести к разуплотнению смеси и разрушению участков формы, в первую очередь болванов и прилегающих к ним зон, что неминуемо отразится на качестве отливки. Уплотняемость смеси > 45 % может привести к недостаточному уплотнению у стенок опоки. Для ГИФ вводится дополнительная характеристика: отношение $\sigma_{разд}/\sigma_{сж} = 0,16...0,18$.

Успешное применение импульсных способов обуславливает повышенное внимание к системам приготовления и транспортирования смеси.

Иногда делаются попытки использовать импульсные методы с использованием низкопрочных смесей. Как показывает практика, в этом случае процесс формообразования теряет технологическую стабильность, а отливки – размерную и массовую точность.

Технологическая проба при импульсном уплотнении. Прочность в сыром состоянии как таковая, определяемая при трех ударах копром, не всегда является удовлетворительным показателем качества уплотнения смеси в форме. Часто ее величина может привести к ошибочным выводам, т.е. формовочные смеси приводятся в соответствии с изменяющимися условиями формообразования, а методы испытаний остаются старые.

Испытания смесей при девяти ударах копром, что в какой-то степени (максимальная степень уплотнения), приближает к уплотнению, которое имеет место в форме при импульсном методе уплотнений.

Технологические требования к формовочной смеси при импульсном уплотнении. Последние исследования как отечественных, так и зарубежных исследователей показали, что важнейшим показателем формовочных смесей для импульсного уплотнения является содержание бентонита и отношение вода/бентонит. Для импульсных способов массо-

вая доля бентонита не менее 6...7 % при соотношении вода/бентонит 1/0,3... 0,3 5.

Требования к модельно-опочной оснастке при импульсном уплотнении. Для успешного применения импульсных способов уплотнения 1-й группы важен правильный выбор высоты опоки и высоты наполнительной рамки h_p . Оптимальной считается $H_{оп} = 200...400$ мм, h_p должна быть $\geq 2/3 h_0$. При импульсном уплотнении давление смеси на модельную плиту достигает 0,7...1 МПа, а на стенки опоки $\sim 0,6$ МПа. Это предъявляет повышенные требования к жесткости опоки по сравнению с традиционным встряхивающе-прессовым способом: необходима опока коробчатого типа повышенной жесткости и чистоты поверхности (не ниже $R_z = 2,5$ мкм) для обеспечения плотного контакта между опокой и пусковым импульсным устройством (клапаном при ВИФ, камерой при ГИФ). Усилие прижатия опоки к пусковому импульсному устройству значительно и зависит от площади опоки. Расчет требуемого усилия прижима ведется, как для динамических процессов, с необходимым для динамики запасом.

Применение импульсных способов из-за высокой интенсивности протекания процесса уплотнения обуславливает большую жесткость модельной оснастки по сравнению с традиционным встряхивающе-прессовым способом, хотя при единичном изготовлении форм возможно применение деревянных моделей. Тонкие ребра получить импульсными способами довольно трудно. При ВИФ для обеспечения качественной вытяжки формы фирма BMD (ФРГ) рекомендует устанавливать венты на модели при отношении высоты болвана к его ширине $< 1 : 1$, что, вероятно, обусловлено отсутствием специальных требований к смесям: $\sigma_{разд} / \sigma_{сж} = 0,16...0,18$, как при ГИФ, где $\sigma_{разд}$ – предел прочности при раздавливании.

При применении импульсных способов 1-й группы размещение моделей на модельной плите также определяется в основном опытным путем. Так, при изготовлении форм в опоках размером $1200 \times 900 \times 450$ мм в условиях многономенклатурного производства способом ГИФ возникла необходимость увеличить расстояние между моделью и стенкой опоки до 40...100 мм. Места установки вент при применении ИПФ и импульсных способов 3-й группы определяются тоже, как правило, опытным путем и технологическими исследованиями для конкретной номенклатуры. Во избежание основного дефекта импульсных способов – заклинивания воздуха в форме (рыхлот) – применяют специальную опочную оснастку.

Основными направлениями совершенствования импульсных способов уплотнения 2-й группы являются также регулирование параметров импульса, например, крутизны спада давления по определенному закону

(обычно линейному), или в зависимости от состояния смеси и сложности формы повторное нагружение импульсом (Impast-Plus). С этой целью применяют устройства для регулирования давления, обеспечивающие изменение крутизны спада импульса при достижении атмосферного давления по линейному закону. Это позволяет обеспечить условие неразрыхления верхних слоев смеси, уменьшить высоту наполнительной рамки и снизить расход смеси.

Основным направлением по ВИФ является создание быстродействующих и надежных в эксплуатации клапанов, в случае применения клапанов с рассекателями повышается износостойкость и снижается соотношение $V/V_{оп}$. Последние наработки в конструировании клапанов ВИФ 1-й группы позволяют уменьшить $V/V_{оп}$ до 2...3 благодаря применению в днище ресивера секций, состоящих из гильз (быстродействующих вентилялей) с коническими полыми цилиндрами. Скольжением гильз обеспечивается высокая скорость открытия выпускных отверстий.

Тенденции развития ГИФ при изготовлении форм: применение сопел Лаваля для разгона до сверхзвуковой скорости горючего вещества, введение в горючее вещество газов с высокой скоростью сгорания, совершенствование системы зажигания газозооной смеси, дозирование горючего вещества регулированием давления в подающем топливо устройстве и уплотнение смеси серией разных импульсов.

Успешное освоение импульсных способов уплотнения требует тщательной технологической подготовки с учетом особенностей процесса во взаимосвязанной системе "машина – оснастка – смесь".

1.2.3. Смесии для формовки по-сухому

Для отверждения песчано-глинистых форм и стержней наиболее широко распространение получила конвективная сушка. При конвективном нагреве поверхность литейной формы находится в потоке нагретого сушильного агента. С повышением температуры агента возрастает давление паров воды над поверхностью формы, которые уносятся с сушильным агентом. Вследствие концентрационного градиента влаги происходит ее перемещение из внутренних слоев к наружной поверхности формы. Обычно сушку форм и стержней из песчано-глинистых смесей осуществляют на глубину от 10 до 100 мм в зависимости от массы отливки и вида заливаемого сплава. Продолжительность и температура сушки зависят от массы форм и стержней, вида связующих – как глинистых, так и вводимых для повышения прочности дополнительно.

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.

Наилучшим глинистым связующим для высушиваемых смесей являются высокосортные огнеупорные глины, хотя по экономическим соображениям широко используются и низкосортные глины.

Ниже рассмотрены основные параметры, определяющие связующие свойства глин.

Влияние природных свойств огнеупорных глин. В настоящее время запасы высококачественных огнеупорных глин на ряде месторождений близки к истощению, поэтому качество выделяемой для литейного производства глины постоянно снижается.

Сортность глин согласно техническим условиям огнеупорной промышленности характеризуется содержанием в них Al_2O_3 , Fe_2O_3 и огнеупорностью. Эти показатели для глины одного и того же сорта, но разных месторождений могут быть различными. Так, основные огнеупорные глины I сорта различных месторождений содержат не менее 32...39 % Al_2O_3 , не более 1,5...3,5 % Fe_2O_3 , а их огнеупорность должна быть не ниже 1690...1750 °С.

При снижении сортности глин содержание в них Al_2O_3 значительно снижается – до 13...23 % в полукислых глинах, содержание Fe_2O_3 , как правило, не нормируется, а огнеупорность понижается до 1580...1670 °С.

Снижение сортности глин оказывает значительное отрицательное влияние на свойства формовочных смесей (табл. 1.48).

1.48. Зависимость прочности формовочных смесей от сорта глин

Месторождение и сорт глины	Содержание Al_2O_3 , %, (не менее)	Коллоидальность, %	Прочность смеси при сжатии, кПа	
			во влажном состоянии	в высушенном состоянии
Дружковское:				
ДН2	30	23	81	310
ДН3	28	21	67	280
ДНПК1	20	19	47	245
ДНПК2	13	16	27	190

Продолжение табл. 1.48

Месторождение и сорт глины	Содержание Al_2O_3 , %, (не менее)	Коллоидальность, %	Прочность смеси при сжатии, кПа	
			во влажном состоянии	в высушенном состоянии
Суворовское:				
С2	33	26	120	190
С3	29	21	87	150
СПК1	23	17	67	135
Нижне-Увельское:				
НУ1	32	23	117	255
НУ2	28	22	82	240
НУПК2	23	19	44	220

Составы формовочных смесей и параметры технологического процесса изготовления форм необходимо корректировать как при переходе с одного сорта глины на другой, так и при смене поставщика глины.

Химическая активация глин. Химическая активация основана на изменении их электрокинетического потенциала, замене в диффузном слое глинистой частицы многовалентных ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} на одновалентный ион Na^+ . В результате такой замены увеличивается электрокинетический потенциал глин, возрастает толщина гидратной оболочки глинистых частиц, обработанных солями натрия. Это приводит к разрыву связей между частицами глины или к так называемой ионной пептизации, в результате которой дисперсность глины увеличивается, что обуславливает также повышение ее коллоидальности и связующей способности в высушенном состоянии.

Различная связующая способность во влажном и в высушенном состоянии натриевых и кальциевых глин объясняется влиянием обменных ионов. При смешивании глин с песком и водой они гидратируются и начинают обволакивать поверхность зерен песка. Кальциевые глины распадаются на более крупные частицы, а натриевые – на более мелкие, поэтому на поверхности зерен песка натриевые глины образуют однородную глинистую пленку, которая после сушки придает смеси более высокую прочность, чем кальциевые глины.

В связи с большим разнообразием минералогического состава природных глин эффективность применения одного и того же активатора может

значительно различаться. Поэтому в литературе при изложении результатов изучения глин, как правило, указываются их марки и месторождение.

Результаты химической активации некоторых низкосортных глин различными солями натрия приведены в табл. 1.49. Активаторы (соли натрия) вводили в смесь в количестве 5 % от массы глины в виде растворов в воде, исходное содержание которой в формовочной смеси составляло: при определении прочности во влажном состоянии 3,5 %, а при определении прочности в высушенном состоянии – 7 %.

1.49. Влияние активаторов на прочность смеси

Марка глины	Прочность смеси на сжатие, кПа, с активатором						
	Без активатора	Кальцинированная сода КС	Бура Б	Тринатрий фосфат ТНФ	Пирофосфат натрия ПНФ	Триполифосфат натрия ТПНФ	Гексаметафосфат натрия ГМФН

Смеси во влажном состоянии σ'

ДНПК1	47	73	59	48	38	47	50
ЧПК1	41	63	63	49	53	52	41
СПК1	67	63	73	59	47	50	55
ЛТПК1	31	40	31	37	25	42	34
НУПК2	44	57	54	49	39	48	47
ТБ4	54	75	61	67	65	76	52
ПЛТЗ	59	67	57	49	49	47	60

Смеси в высушенном состоянии σ''

ДНПК1	245	480	380	440	500	630	650
ЧПК1	195	350	450	420	580	650	610
СПК1	130	320	390	360	360	520	500
ЛТПК1	148	260	230	310	430	520	490
НУПК2	225	240	310	340	410	480	470
ТБ4	150	300	260	330	400	490	520
ПЛТЗ	150	260	330	380	460	540	610

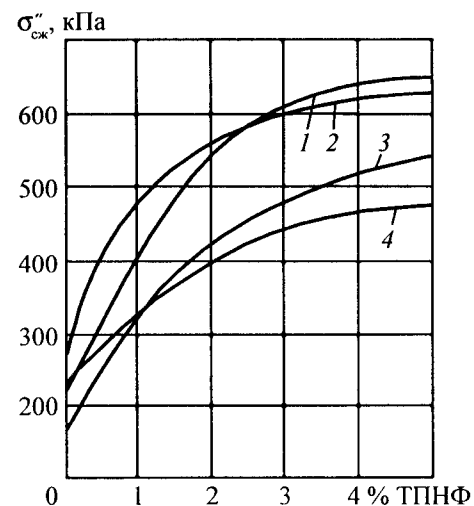


Рис. 1.40. Зависимость прочности смесей на сжатие в высушенном состоянии от количества активатора – ТПНФ для глин: 1 – ЧПК1; 2 – ДНПК1; 3 – ПЛГЗ, 4 – НУПК2

Прочность смесей во влажном состоянии химические активаторы либо незначительно повышают или понижают, либо не изменяют. Однако в высушенном состоянии прочность этих смесей повышается от 1,5 до 4 раз в зависимости от используемого активатора и месторождения глины.

Наиболее значительное повышение сухой прочности смесей на глинах всех марок обеспечивают активаторы ТПНФ и ГМФН. При этом абсолютные приращения прочности в высушенном состоянии для различных глин неодинаковы, а характер наращивания прочности при увеличении содержания активатора ТПНФ для разных глин различен (рис. 1.40).

Эффективное наращивание прочности для смесей на всех марках глин происходит при массовой доле активатора около 3,5 %. При таком содержании активатора прочность для различных смесей составляет примерно 85...95 % максимального значения. С точки зрения минимального расхода активатора при его максимальной эффективности оптимальной является массовая доля активатора 3...4 %. При необходимости повышения прочности в 2 раза достаточно ввести активатор в количестве лишь 1 % (мас.) при использовании глин ЧПК1, ДНПК1, ПЛГЗ. Таким образом, количеством вводимого активатора можно в широких пределах регулировать прочность формовочной смеси в высушенном состоянии в зависимости от развеса получаемых отливок.

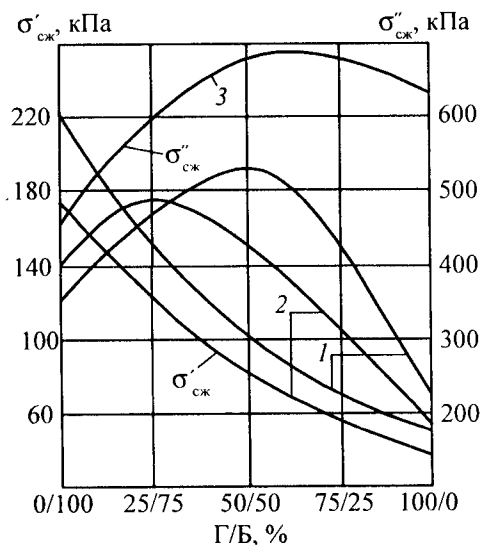


Рис. 1.41. Изменение прочности смесей на сжатие во влажном (σ') и в высушенном (σ'') состояниях в зависимости от соотношения глина : бентонит

Совмещение различных видов глин. Из литературных источников известно, что смешивание различных по минералогическому составу глин, например каолиновых и монтмориллонитовых, дает более высокую прочность, чем применение каждой глины в отдельности. Разнородные глины как бы активируют друг друга.

На рис. 1.41 показано изменение прочности на сжатие во влажном (σ') и высушенном (σ'') состояниях при совмещении глины ДНПК1 с бентонитом Асканского месторождения (кривые 1) и глины ДНПК2 с бентонитом Черкасского месторождения (кривые 2), а также при дополнительной химической активации триполифосфатом натрия 5 %, мас. (кривая 3).

Положения о непропорциональном увеличении прочности при смешивании глин справедливо только для прочности в высушенном состоянии. При этом как величина максимальной прочности, так и оптимальное соотношение смешиваемых глин для получения этой прочности различны для различных пар смешиваемых глин. Максимальная прочность 530 кПа для пары ДНПК – асканский бентонит обеспечивается при их соотношении 1:1, а максимальная прочность 485 кПа, для пары ДНПК – Черкасский бентонит – при их соотношении 1:3. Введение в комбинированное глинистобentonитовое связующее (ДНПК1 – асканский бентонит)

химического активатора ТПФН увеличивает прочность смеси в высушенном состоянии в тем большей степени, чем больше в комбинированном связующем содержится глины.

Прочность смеси на комбинированном глинисто-бentonитовом связующем во влажном состоянии равномерно понижается от максимальной при использовании одного бентонита до минимальной – при использовании одной глины. В этом случае эффекта непропорционального увеличения прочности при смешивании двух видов глин не наблюдается (см. рис. 1.41). Однако этот прием оправдывает себя и при изготовлении сырых форм, поскольку технологические свойства единых смесей существенно улучшаются по сравнению с использованием одной глины, особенно низкого качества.

Роль воды в сухих смесях. В табл. 1.50 приведены составы и свойства смесей, содержащих в качестве связующего активированную и неактивированную кумакскую полуокислую глину.

1.50. Свойства формовочных смесей с кумакской глиной

Состав смеси, %			Свойства смеси	
Песок	Глина	Вода	Прочность в высушенном состоянии, кПа	Осыпаемость, %
90	10	4,4	529	1,13
90	10*	4,4	1068	0,19
85	15	5,1	466	2,17
85	15*	5,1	1205	0,26
85	15*	5,8	1695	0,16

*Активированная.

Содержание воды в смесях, приведенных в табл. 1.50, установлено по формуле

$$W_{\text{опт}} = 0,17g_r + 0,03g_n,$$

где g_r , g_n – массовая доля глины и песка в смеси, %.

Для достижения наиболее полного контакта между частицами при уплотнении, когда наблюдается максимальная прочность смеси в высушенном состоянии, необходима более высокая влажность смеси, чем

влажность, обеспечивающая максимальную прочность в сыром состоянии.

Из табл. 1.50 следует, что прочность высушенной смеси с содержанием глины 15 % (мас.) меньше, чем смеси с содержанием глины 10 %. Недостаточное количество воды не позволило получить равномерную оболочку глины на зернах песка, вследствие чего прочность высушенной смеси снизилась, а осыпаемость увеличилась. При добавлении воды сверх оптимального (для сырых форм) количества прочность в высушенном состоянии увеличивается, а осыпаемость снижается.

Оптимальное количество воды, необходимое для достижения максимальной прочности смеси в высушенном состоянии, зависит от минералогического строения глин. Огнеупорные глины характеризуются меньшей дисперсностью, чем бентониты, поэтому требуют введения в смесь воды в 1,5...2 раза меньше, чем смеси на бентонитах.

Увеличение содержания воды в смеси повышает прочность в высушенном состоянии лишь в той мере, в какой она способствует более равномерному распределению глины вокруг песчинок. При добавлении воды сверх оптимального количества происходит снижение прочности смеси в высушенном состоянии. Максимальные прочности формовочной смеси в высушенном состоянии при содержании 4, 6, 8, 10 и 15 % (мас.) каолиновой глины обеспечиваются при введении соответственно 1,2, 1,5, 1,8, 2,2 и 3,4 % воды. Избыточная вода в смесях для сухих форм при сушке вызывает повышенные напряжения, приводящие к растрескиванию поверхности слоя формы.

Влияние степени измельчения глин. Степень измельчения порошкообразной глины оказывает неоднозначное влияние на прочность смеси во влажном и в высушенном состоянии.

На рис. 1.42 показана зависимость прочности смесей на сжатие во влажном (σ') и высушенном (σ'') состояниях, а также удельной поверхности (S) от продолжительности помола глин.

Увеличение продолжительности обработки глин в шаровой мельнице может значительно повысить прочность смеси во влажном состоянии, но при этом существенно понижается прочность смеси в высушенном состоянии.

Удельная поверхность глины ПЛГЗ при одних и тех же режимах обработки в шаровой мельнице значительно выше, чем глины ДНПК1, хотя прочность во влажном состоянии при использовании глины ПЛГЗ не выше, чем у глины ДНПК1, а прочность в высушенном состоянии даже существенно ниже. Это объясняется, по-видимому, различной способностью к ионной пептизации этих глин.

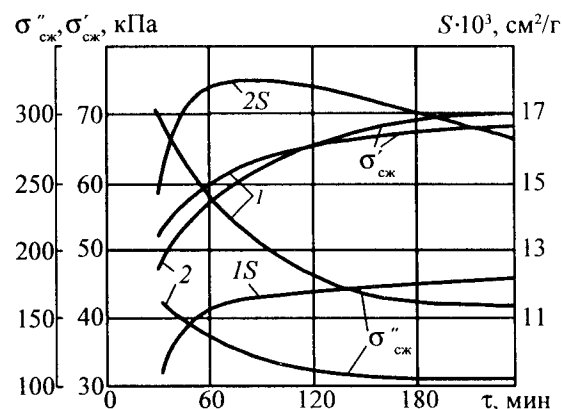


Рис. 1.42. Изменение прочности смесей на сжатие во влажном (σ') и в высушенном (σ'') состоянии и удельной поверхности (S) глин от продолжительности их помола: 1 — ДНПК1; 2 — ПЛГЗ

Таким образом, с точки зрения изготовления сырых форм увеличение длительности помола огнеупорных глин является целесообразным. При изготовлении сухих форм следует применять глинистые суспензии, полученные непосредственно из комовой глины, а при необходимости размола глины следует устанавливать минимально возможное время ее измельчения. Как следует из рис. 1.42, удельная поверхность при помолу глины увеличивается только в первые 1...1,5 ч помола, а затем она либо незначительно повышается (кривая 1), либо начинает уменьшаться (кривая 2) из-за слипания частиц.

Из рис. 1.43 следует, что влияние степени измельчения на прочность при высоких температурах проявляется в еще большей степени (цифрами у кривых показано время измельчения в шаровой мельнице, ч).

Если при комнатной температуре прочность смесей, приготовленных на суспензии комовой глины ДНПК1 (без измельчения) и на измельченной в течение 2 ч глине составляет соответственно 0,3 и 0,2 МПа, то при 600 °С прочность этих смесей составляет соответственно 0,95 и 0,52 МПа, а при 1200 °С имеет место еще более значительная разница в прочности — соответственно 2 и 0,65 МПа. При этом прочность резко падает при увеличении времени помола до 2 ч, а затем она стабилизируется около величины прочности, соответствующей 2 ч помола.

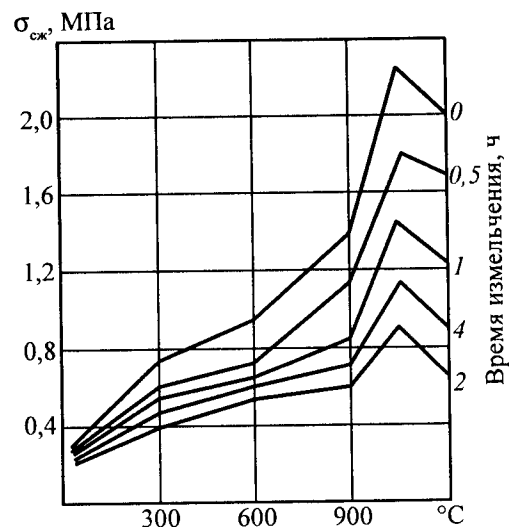


Рис. 1.43. Изменение прочности смесей на глине ДНК1 в зависимости от температуры при различной длительности помола

Следовательно, для высушиваемых смесей и в тех случаях, когда требуется сохранить высокую прочность смесей при повышенных температурах, необходимо использовать глину только в виде суспензии.

Глинистые суспензии. Как и бентонит, глины также целесообразно вводить в формовочную смесь в виде суспензии. В качестве понизителей вязкости глинистых суспензий используются [16] гексаметафосфат натрия (ГМФН) и сульфитно-дрожжевая бражка (СДБ). Суспензия содержит 140 г воды и 100 г глины, а содержание ГМФН и СДБ меняется. Максимальное разжижение суспензий имеет место при содержании СДБ 1...1,4 % (мас.) в суспензии. Дальнейшее увеличение содержания СДБ в суспензии приводит к ее загустению.

Максимальный эффект разжижающего действия ГМФН достигается при его содержании в суспензии в количестве 0,2 % (рис. 1.44). Дальнейшее увеличение содержания ГМФН не приводит к снижению вязкости (η).

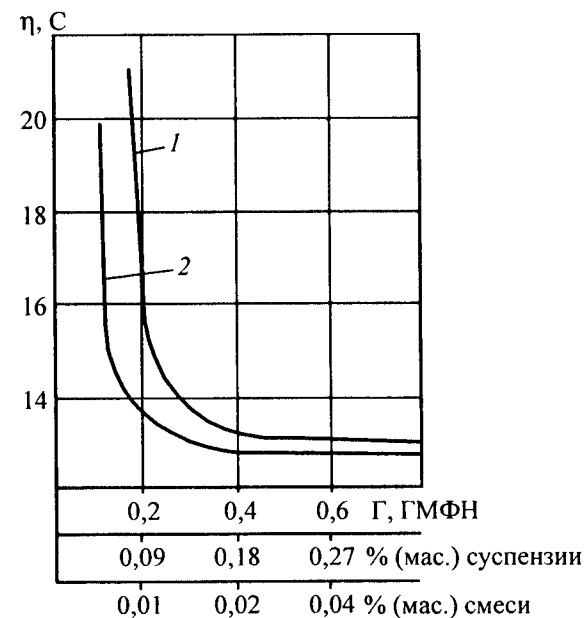


Рис. 1.44. Зависимость вязкости (η) суспензии от содержания ГМФН: 1 — 100 % глины; 2 — соотношение глина : бентонит = 7 : 1

Введение как СДБ, так и ГМФН в комбинированное глинистое связующее (соотношение глина: бентонит равно 7:1) обеспечивает более высокую степень разжижения по сравнению с суспензией на одной глине ($\Gamma = 100$ %).

При совместном введении СДБ и ГМФН их оптимальное соотношение в суспензии составляет соответственно 1,2 и 0,05 %. На вязкость суспензий оказывает влияние порядок введения составляющих компонентов. Более целесообразно вводить компоненты в следующем порядке: вода—СДБ—ГМФН—глинистое связующее. ГМФН в отличие от СДБ не ухудшает разжижающего действия и при введении его в уже приготовленную суспензию. ГМФН не только разжижает суспензию, но и способствует диспергированию комков глинистого связующего. Эффект разжижающего действия понизителей вязкости сохраняется в течение технологически необходимого времени (более двух суток).

Применение суспензии повышенной текучести исключает засорение трубопроводов, обеспечивает повышение газопроницаемости на 30...40 % и прочности смеси на 30...50 %, снижение ее влажности на 10...15 %, что позволяет существенно повысить качество литейных форм и получаемых в них отливок.

Для расчета содержания глинистого связующего в суспензии рекомендуется следующая зависимость:

$$\gamma_c = \frac{P_1 + P_2}{\frac{P_1}{\gamma_1} + \frac{P_2}{\gamma_2}} = \frac{\gamma_1 \gamma_2 (P_1 + P_2)}{P_1 \gamma_2 + P_2 \gamma_1},$$

где γ_c – плотность суспензии, г/см³; P_1 и P_2 – масса жидкой и твердой составляющих суспензии, г; γ_1 и γ_2 – плотности жидкой и твердой составляющих суспензии, г/см³.

Ниже приведены значения плотности суспензии для глинистого связующего плотностью 2,5 г/см³ при различных соотношениях глина: вода:

Массовая доля воды, %	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Массовая доля глины, %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Плотность суспензии, г/см ³ ...	1	1,06	1,14	1,22	1,32	1,43	1,56	1,72	1,92	2,17	2,5

По этим данным строят график, который используют при составлении суспензии любой плотности.

При необходимости установить количественное содержание жидкой и твердой составляющих суспензии известной плотности можно воспользоваться следующими формулами:

$$D_1 = \frac{\gamma_2 - \gamma_c}{\gamma_2 - \gamma_1} \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_c} \cdot 100, \quad P_2 = \frac{\gamma_1 - \gamma_c}{\gamma_1 - \gamma_2} \cdot \frac{\gamma_2}{\gamma_c} \cdot 100.$$

Объемное содержание в долях единицы твердой или жидкой составляющей суспензии можно вычислить по формуле

$$V = \frac{\gamma_2 - \gamma_c}{\gamma_2 - \gamma_1}.$$

Составы смесей. Рекомендуемые типовые составы формовочных смесей для сухих форм при изготовлении чугунных и стальных отливок приведены в табл. 1.51.

1.51. Типовые смеси для форм, заливаемых по-сухому, при изготовлении чугунных и стальных отливок

Смесь	Состав смеси, мас. ч						Свойства смеси			
	Оборотная смесь	Кварцевый песок	Глина низкосортная	Бентонит	Противоприварные добавки	Технологические добавки	$\sigma_{ск}^{вл}$, кПа	Газопроницаемость, ед., не менее	Влажность, %	$\sigma_{разр}^{сук}$, кПа
Для крупных чугунных отливок	30...90	10...70	–	2...6	Уголь, кокс до 3, ДП до 1,5	Опилки до 5	40...60	30	4,5...7	100...200
	30...50	50...70	5...15	–	Уголь, кокс до 5, ДП до 3	Опилки 3...10, СДБ до 3	30...60	50	5...9	100...200
Для крупных стальных отливок	40...70	30...60	4...7	2...4	Уголь, кокс до 4	Опилки, асбест 2...4, СДБ до 2	50...60	60	5...8	150...250
	20...50	50...80	5...10	–	Асбестовая крошка 4...5	СДБ до 3	30...50	60	5...8	250...350
	40...60	40...60	4...7	2...4		СДБ до 2	50...60	60	5...7	250...350

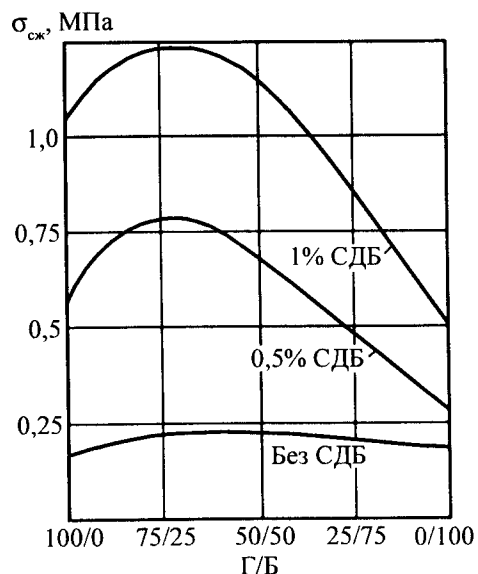


Рис. 1.45. Изменение прочности смесей на сжатие в высушенном состоянии в зависимости от соотношения глина/бентонит (г/б) при различном содержании СДБ

Применение сухих форм не ограничено развесом и сложностью отливок. Для улучшения чистоты поверхности отливок в смеси вводят противопригарные добавки (кокс, древесный пек, шамот и др.), а формы окрашивают противопригарными красками. Податливость смесей регулируется добавками опилок или асбестовой крошки.

В условиях дефицита высококачественных огнеупорных глин при изготовлении крупных отливок (массой более 5 т) допускается вводить в смесь одновременно бентонит и глину в соотношении 1:1, а для менее крупных отливок соотношение бентонита и глины может составлять 3:1.

Высокоэффективным средством повышения прочности высушенных смесей является введение дополнительных связующих.

На рис. 1.45 показано влияние добавки сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ) в глинисто-бентонитовое связующее (нижне-увельская глина – асканский бентонит).

Введение в смесь 0,5...1 % (мас.) СДБ значительно увеличивает прочность смеси в высушенном состоянии. При этом совмещение СДБ только с глиной более эффективно, чем совмещение СДБ только с бентонитом – прочность смесей по первому варианту примерно в 2 раза выше, чем по второму. Однако максимальная прочность смесей с добавкой СДБ достигается при совмещении глины с бентонитом в соотношении 3:1.

Совмещение глины с бентонитом позволяет получить при уменьшении (на 20 %) их содержания такую же прочность смеси, как на одной глине или одном бентоните [10] с вытекающими из этого известными положительными последствиями, связанными с пониженным общим глиносодержанием смеси.

Совместное введение в песчано-бентонитовую смесь сульфитно-дрожжевой бражки и гексаметафосфата натрия обеспечивает повышение сухой прочности смеси при определенных оптимальных количествах этих компонентов. Рекомендуется [15] следующий состав смеси для сухих форм при изготовлении крупных стальных и чугунных отливок, % (мас.):

огнеупорный наполнитель	92...98,
глина : бентонит в соотношении от 3:1 до 7:1	2...8
лигносульфонатное связующее	0,3...1,0
гексаметафосфат натрия	0,002...0,008
вода	5...8

При указанных соотношениях глины, бентонита, лигносульфонатного связующего и гексаметафосфата натрия при их минимальном содержании в смеси достигается необходимая прочность в высушенном состоянии (1,0...1,5 МПа). При приготовлении смеси следует иметь в виду, что нижнему пределу содержания глинисто-бентонитового связующего должен соответствовать нижний предел содержания гексаметафосфата натрия, а верхнему – верхний.

В качестве лигносульфонатного связующего могут использоваться сульфитно-дрожжевая барда по ОСТ 81-79-74 и сульфитно-спиртовая бражка по ТУ 81-04-419-76.

Гексаметафосфат натрия выпускается по ГОСТ 20291-74.

Максимальное количество смеси глины и бентонита (8 % (мас.)) устанавливается при использовании свежих песков, а нижние пределы – при сочетании свежих песков с оборотной смесью, при этом чем больше содержится оборотной смеси, тем меньше добавляется комплексного глинистого связующего.

В приведенную выше смесь при необходимости придания ей определенных технологических свойств вводятся соответствующие технологические добавки: углеродсодержащие, структурообразующие (опилки, асбест и др.), крахмалосодержащие материалы, а также дополнительные связующие (древесный пек, патока, и др.) и поверхностно-активные вещества (ДС-РАС, ПФЛХ, УЩР и др.)

В состав стержневых смесей входят те же компоненты, что и в состав смесей для изготовления сухих форм.

Стержневые смеси для стального литья готовятся, как правило, на свежем кварцевом песке. Содержание глинистого связующего в смеси зависит от наличия в ней дополнительных связующих материалов. Для изготовления стержней повышенной податливости можно применять смесь следующего состава (% (мас.)): кварцевый песок – 94,5, бентонит – 2,0, опилки – 3,5, крепители КБЖ – 5,5...6,2 и УСК – 2,0...2,5, вода – 0,5...1,0.

Стержневые смеси для чугунного литья могут содержать в значительных количествах отработанную смесь.

1.3. ОРГАНОБЕНТОНИТОВЫЕ ФОРМОВОЧНЫЕ СМЕСИ

Получение качественных отливок ответственного назначения из цветных сплавов связано со значительными трудностями из-за пористости, рыхлости и других дефектов, характерных для отливок из этих сплавов. Указанные дефекты в большой степени зависят от состава смеси и содержания в ней влаги. Повышение качества отливок из цветных сплавов может быть достигнуто применением безводных формовочных смесей, в которых в качестве связующего используется органофильный бентонит, а средой набухания является углеводородная жидкость.

Получение органофильных бентонитов. Для получения органофильных бентонитов используются природные натриевые либо активированные кальциевые бентониты, обладающие высокими сорбционными, ионообменными и структурообразующими свойствами. К таким бентонитам в первую очередь относятся бентониты с обменной емкостью не ниже 70 мг-экв. на 100 г сухого вещества и высоким содержанием монтмориллонита.

Органобентонит получают путем обработки бентонита четвертичными аммониевыми солями (олеофилизаторами), в частности алкилбензилдиметиламмонийхлоридом, относящимся к катионным поверхностно-активным веществам. В процессе обработки бентонита олеофилизатором катионы натрия замещаются органическими радикалами и органобентонит

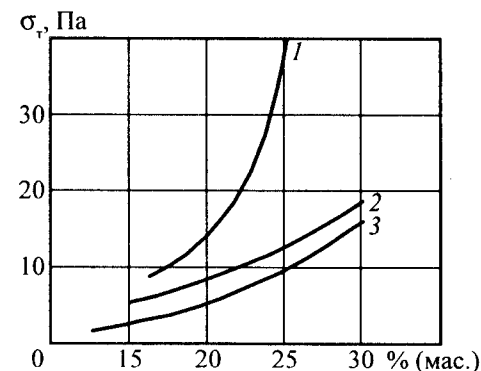


Рис. 1.46. Зависимость предела текучести суспензий от концентрации органического вещества:

1 – экстракт селективной очистки масел; 2 – дизельное топливо; 3 – трансформаторное масло

приобретает способность набухать в органических средах и образовывать тиксотропные коагуляционные структуры, придающие формовочным смесям пластичность и связность.

Технологический процесс получения органобентонита включает следующие операции: приготовление разбавленной водной композиции бентонита и катионоактивного вещества, выдержка этой композиции при перемешивании в течение суток, отделение жидкой фазы на пресс-фильтре, высушивание пастообразной массы органобентонита, измельчение сухого органобентонита до порошкообразного состояния. Органобентонит изготовлен по этой технологии во ВНИИБТ на опытной установке ГОСНИИХлорпроект. В качестве углеводородной жидкости используются продукты переработки нефти, различные минеральные и растительные масла.

Оценку характера взаимодействия органобентонита и углеводородной среды можно дать по структурной прочности, которая определяется на ротационном вискозиметре РВ-8. Результаты исследований суспензий органобентонита различной концентрации в дизельном топливе, трансформаторном масле и экстракте селективной очистки масел приведены на рис. 1.46.

1.52. Свойства безводных смесей на различных жидких средах

Свойства смесей	Экстракт селективной очистки масел	Дизельное топливо	Масло трансформаторное
Предел прочности на сжатие, кПа	74	41	20
Газопроницаемость, ед.	128	60	160
Уплотняемость, %	45	37	55
Текучесть, %	72,8	84,5	80
Осыпаемость, %	0,2	3,15	3,5

Наиболее высокой структурной прочностью обладает суспензия органобентонита в экстракте селективной очистки масел, а наименьшей – в трансформаторном масле.

Свойства смесей с использованием различных углеводородных сред представлены в табл. 1.52. Формовочные смеси содержали 95 % (мас.) кварцевого песка и 5 % (мас.) органобентонита, при этом массовая доля экстракта селективной очистки масел и трансформаторного масла составляла 2,5 % (мас.), а дизельного топлива – 3,6 % (мас.).

Наилучшие свойства смесей получены с применением в их составе экстракта селективной очистки масел, что находится в соответствии с данными по структурной прочности суспензий (см. рис. 1.46).

Результаты испытания смесей, содержащих экстракт селективной очистки масел и органобентониты, полученные из различного природного сырья, приведены на рис. 1.47.

Из рис. 1.47 следует, что характер изменения и максимальная прочность смеси зависят от исходного сырья, использованного для приготовления органобентонита, при этом каждому виду органобентонита соответствует свое оптимальное содержание углеводородной среды. С увеличением содержания в исходном бентоните монтмориллонита с 55 до 70 % увеличивается максимальная прочность смеси с 65 до 85 КПа при соответствующем увеличении содержания углеводородной жидкости с 1,0 до 2,5 %.

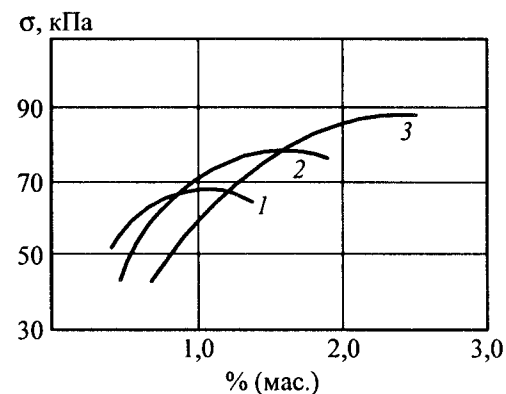


Рис. 1.47. Зависимость прочности смеси от содержания углеводородной жидкости:
1, 2 и 3 – содержание монтмориллонита 55, 60 и 70 % (мас.)

Прочность безводных смесей зависит также от степени перемешивания и природы углеводородной жидкости (рис. 1.48). Чем больше вязкость применяемой жидкости (кривая 2), тем более длительное время перемешивания требуется для достижения максимальной прочности. При этом у смесей с менее вязкой углеводородной жидкостью показатель максимальной прочности больше (кривая 1).

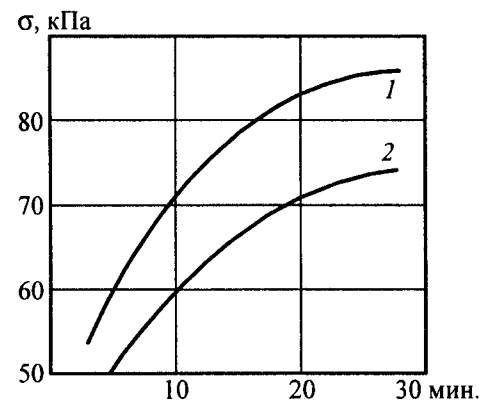


Рис. 1.48. Влияние времени перемешивания смеси на прочность σ при использовании углеводородных сред различной вязкости:
1 и 2 – вязкость соответственно 4 и 8 МПа·с

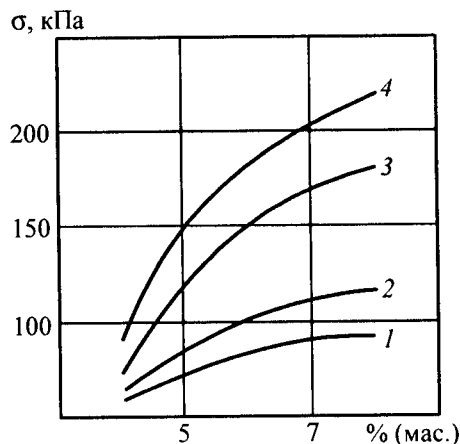


Рис.1.49. Изменение прочности σ безводной смеси в зависимости от содержания органобентонита при различных способах уплотнения:
1 и 2 – уплотнение тремя и шестью ударами копра; 3 и 4 – уплотнение под прессом с усилием 1 и 2 МПа

Время перемешивания (в лабораторных бегунах) безводных смесей для достижения максимальных показателей прочности должно составлять 20...25 мин. (см. рис. 1.48).

При изготовлении образцов из безводной смеси методом прессования (кривые 3 и 4 рис. 1.49) обеспечивается более высокая прочность, чем при набивке копром (кривые 1 и 2).

Увеличение усилия прессования с 1 до 2 МПа и количества ударов копра с 3 до 6 не приводит к значительному дополнительному повышению прочности. Эти данные свидетельствуют о том, что при выборе способа уплотнения безводной смеси предпочтение следует отдавать уплотнению прессованием.

Безводная смесь дает четкий отпечаток, имеет хорошую податливость, позволяет получить равномерную твердость, не прилипает к модели. При нагреве углеводородная жидкость выделяет меньше газов по сравнению с водой, поэтому форма из безводной смеси в меньшей степени нуждается в высокой газопроницаемости, что позволяет применять мелкозернистые пески, обеспечивающие более высокую чистоту поверхности отливок.

Безводные органобентонитовые смеси обладают высокой живучестью – после 30 сут выдержки на воздухе при температуре 20 °С в открытом состоянии их прочность и пластичность не изменяются, т.е. они остаются пригодными для изготовления форм.

Во ВНИИЛИТМАШ разработаны [15] составы безводных смесей с оптимальными физико-механическими и технологическими свойствами. Использование таких смесей позволяет получать отливки с толщиной стенки 1,5...2,0 мм, полностью устранить газовые и песчаные раковины. Поскольку в этих смесях отсутствует вода, то исключается ее каталитическое влияние на процессы взаимодействия металла с формой; склонность к образованию ужимин и просечек минимальна – практически таких дефектов на отливках не возникает.

Изготовление отливок. При изготовлении отливок из магниевых сплавов не требуется введения в смесь добавок, препятствующих возникновению очагов загорания, так как при заливке металла в полости формы образуется восстановительная атмосфера, по этой же причине значительно снижается дефектность по пленам.

Вследствие пониженных показателей теплоемкости и теплопроводности температура заливки металла может быть снижена на 30...50 °С. Структура металла получаемых отливок удовлетворяет или превышает требования технологии.

Высокая эффективность безводной смеси хорошо иллюстрируется примером изготовления отливки из магниевого сплава.

Состав и свойства смеси приведены в табл. 1.53.

Осыпаемость смеси через сутки не увеличивается, что характерно для безводных смесей.

При необходимости прочность безводной смеси может быть повышена путем увеличения содержания органобентонита и оптимального уплотнения до величины 120...150 кПа. Цеховую смесь приготавливали в бегунах каткового типа, объем замеса – 500 кг. Сухие составляющие перемешивали в течение 2,0 мин. После загрузки углеводородной жидкости перемешивание продолжали еще в течение 10 мин.

Формовка осуществлялась в опоках с размерами 1600 × 1200 × 350/450 мм на встряхивающей машине с поворотным столом. Количество смеси в форме составляло 800 кг, металлоемкость по магниевому сплаву – 56 кг. После уплотнения твердость набивки форм находилась в пределах 60...70 единиц по ладу, на вертикальных поверхностях формы твердость была в пределах 55...65 единиц по твердомеру для сырых форм. Стержни для формы изготовляли из холоднотвердеющей смеси. Заливка осуществлялась из кранового ковша вместимостью 0,2 т при температуре 750...800 °С.

1.53. Состав и свойства безводной смеси

Составляющие компоненты	Массовая доля в смеси, %	Прочность, кПа	Газопроницаемость, ед.	Текучесть, %	Уплотненность, %	Газоворосность, см ³ /с	Осыпаемость, %	
							сразу	через сутки
Песок кварцевый	95...95,5							
Органо-бентонит	4,5...5	60...80	170...200	55...70	40...50	0,6...0,8	0,1	0,1
Экстракт селективной очистки масел (сверх 100 %)	2,0...2,5							

После выдержки не менее двух часов форма выбивалась. Выбивка отливок не представляет трудностей, поскольку смесь не упрочняется при нагреве, не пригорает к отливке. Потери смеси с отливкой минимальны. Выбитая смесь с остатками стержней отправлялась в смесеприготовительное отделение для использования в качестве оборотной. Отливка после обрезки литников проходила рентгенографию и другие контрольные операции согласно технологии.

Параллельно с получением опытных отливок отливали образцы для определения физико-механических свойств металла. Свойства литых образцов из магниевых сплавов удовлетворяют предъявляемым требованиям.

Полученные отливки не имели засоров, раковин, пригара, а их качество было более высокое по сравнению с обычными водными смесями. По химическому составу, механическим свойствам, количеству и глубине залегания окисных плен отливки соответствовали требованиям соответствующих ГОСТов и СТУ.

В процессе получения отливок безводная смесь использовалась в качестве оборотной с использованием собственного возврата. Согласно экспериментам, проведенным в течение восьми оборотов, освежение при отношении металл/смесь 1:10 составило по органо-бентониту 0,8 %, а по углеводородной жидкости 0,5 %.

Безводные смеси могут использоваться также при изготовлении отливок из алюминиевых и медных сплавов.

1.4. МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ

Механическая активация (механоактивация) основана на изменении реакционной способности материалов под действием механических сил, когда имеет место любое ускорение или повышение эффективности химических, физико-химических или технологических процессов при механических воздействиях. Эти явления выражаются понятием механохимия.

Преимущества механоактивации определяются сравнительной простотой технологического процесса, возможностью разработки универсального способа активации как отдельных компонентов исходных материалов, так и композиций из нескольких материалов, независимо от их природы, химического состава и агрегатного состояния.

Возможность активации веществ мощными механическими импульсами была установлена и впоследствии развита в СКТБ "Дезинтегратор" (Эстония). Важным преимуществом особого состояния вещества, достигаемого активацией мощными механическими импульсами, является то, что это состояние у многих веществ без особо заметных изменений сохраняется в течение некоторого времени. Так, у обработанного в дезинтеграторе кварцевого песка за месяц хранения на воздухе снижения активности не наблюдается, спустя два месяца активность снижается примерно на 10 % и исчезает полностью за шесть месяцев.

Активное состояние ряда полимеров (полиэтилена, полистирола, полиоксиэтилена) через десять месяцев хранения на воздухе снижается лишь на 10...20 %. Активность цемента сохраняется в течение шести-восьми месяцев. Эти факты означают, что активацию компонентов ряда веществ можно проводить задолго до начала основного технологического процесса.

1.4.1. Некоторые сведения по механохимии

Механохимия изучает химические превращения веществ, происходящих под действием механических сил. Эти превращения имеют большое практическое значение. Они открывают перспективы не только для создания новых оригинальных методов переработки различных веществ и разработки технологии новых материалов с заданными свойствами, но и для решения ряда общих проблем физики твердого тела, физической химии, биологии, биохимии и т.д.

По своей природе механические воздействия можно классифицировать следующим образом [1]:

1) вальцевание, перетираение, экструзия и другие низкочастотные механические воздействия с приложением преимущественно сдвиговых усилий;

2) дробление, тонкое измельчение и другие виды механического удара при диспергировании, характеризующиеся сравнительно высокочастотным механическим воздействием;

3) ультразвуковые воздействия в жидких и твердых средах;

4) давление набухания и осмотическое давление;

5) электрогидравлический удар в жидких средах;

6) высокие и сверхвысокие давления в замкнутом объеме или с наложением сдвига;

7) ударные волны взрыва;

8) фазовые превращения, например замораживание (криолиз);

9) прочие виды воздействий, включая такие элементарные, как одноосное растяжение и др.

Практически все перечисленные виды механического воздействия имеют место при изготовлении или использовании формовочных материалов в литейном производстве.

Все эти виды воздействий обычно сопровождаются сопутствующими воздействиями иной, не механической природы (электронная эмиссия, образование статического электричества, повышение температуры, кавитация и т.д.). Сопутствующие эффекты часто оказывают на ход процесса и характер конечных продуктов даже большее влияние, чем чисто механическая составляющая того или иного явления.

В результате приложения механической энергии протекают первичные процессы и явления, вторичные процессы и последствия этих процессов в виде изменения свойств материалов.

К первичным процессам и явлениям относятся: звуковые и ультразвуковые волны, инфракрасное излучение, рентгеновское излучение, люминесценция, электрические поля, возникновение зарядов, электронная эмиссия, образование свободных радикалов, возникновение нескомпенсированных ионов, атомов и молекул, образование F , F' и V -центров.

К вторичным процессам относятся: деструкция, структурирование, полимеризация, образование функциональных групп, изомеризация, циклизация, ионизация, деполимеризация, разложение и т.п.

В качестве последствий первичных и вторичных процессов механического воздействия могут происходить следующие изменения: надмолекулярной организации, прочности и реологических свойств, диэлектрических свойств, электропроводности, растворимости и набухаемости,

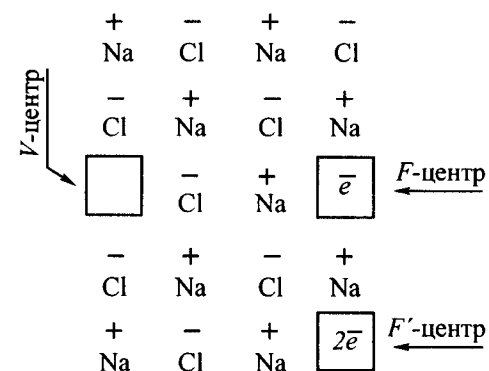


Рис. 1.50. Схема структуры дефектов – активных центров кристалла NaCl

цвета, адсорбционных и каталитических свойств, электрохимических свойств, адгезии, поверхностной активности и др.

При механической активации материалов могут образовываться следующие активные центры:

свободные радикалы, возникающие при разрыве ковалентных связей в макромолекулах;

свободные ионы, возникающие при крекинге ковалентных и электровалентных ионных связей в макромолекулах (кристаллических решетках);

ионы-радикалы, если разрушаются различные типы связей, указанных выше;

F -центры – электроны, захваченные отрицательной ионной вакансией решетки;

F' -центры – электронные пары, захваченные отрицательной ионной вакансией решетки;

V -центры – положительные ионные вакансии решетки;

свободные электроны, имитирующие при разрушении тел или нарушении контакта тел с различной электронной плотностью;

активные атомы, в которых значительная часть межатомных сил не компенсирована взаимодействием с соседними атомами;

активные молекулы при наличии некомпенсированных межмолекулярных сил, в том числе и водородных связей;

прочие типы активных центров и состояний.

На рис. 1.50 на примере кристаллической решетки NaCl показана схема структуры дефектов – активных центров.

В зависимости от молекулярного строения вещества механическое воздействие на него может привести к прямо противоположным результатам. Например, в результате механического воздействия вязкость раствора желатина, имеющего разветвленную молекулярную структуру, снижается, в то время как у казеина, имеющего компактную молекулу, вязкость растворов повышается. В первом случае происходит разрыв разветвленных цепей молекул и, соответственно, снижение вязкости, а во втором случае происходит разрыхление свернутых в клубок молекул с увеличением вязкости. Эти особенности механического воздействия, как и других видов активации, следует иметь в виду при разработке технологических процессов, связанных с использованием процессов активации.

Превращения образовавшихся при механической деструкции радикалов связаны не только с их взаимодействием между собой, но и с компонентами окружающей среды или специальными добавками. Благодаря наличию активных центров свободнорадикального характера на поверхности частиц диспергируемых оксидов (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO и др.) может происходить прививка к ним полимерных или других фрагментов с образованием связи $Me-O-C$ и соответствующим изменением свойств диспергируемых оксидов (или металлов). Таким способом можно получать своеобразные минерально-органические сополимеры с неизвестными до настоящего времени свойствами.

Результаты механической активации при измельчении руд и концентратов свидетельствуют [18] о возможности прямого механохимического восстановления металлов, что позволяет говорить о зарождении новой отрасли – механометаллургии. Так, при диспергировании медными шарами киновари HgS в медных барабанах планетарной мельницы получена ртуть в результате реакции $2Cu + HgS = Cu_2S + Hg$. Показана также возможность прямого получения железа в результате механоактивации процесса взаимодействия бурого угля с оксидом железа при их совместном диспергировании.

1.4.2. Активация порошкообразных материалов

В зависимости от требований технологических процессов механическую активацию твердых материалов можно вести как без измельчения, так и с измельчением. Если механоактивация ведется без измельчения, то увеличение запаса внутренней энергии частиц происходит исключительно за счет развития деформаций или искажений кристаллической решетки.

При активации частиц с измельчением появляется второй источник увеличения внутренней энергии – за счет увеличения поверхностной энергии. Количественно механоактивация равна изменению свободной энергии системы под действием механических сил. В работе [17] предлагается для оценки активности материалов использовать коэффициент электрических свойств $K_{эл}$:

$$K_{эл} = K_p + K_\xi + Ktg\delta,$$

где K_p , K_ξ и $Ktg\delta$ – отношение значений удельного объемного электросопротивления ρ , диэлектрической проницаемости ξ , тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ материалов после активации к их исходным значениям.

Приведенные электрические свойства косвенно позволяют судить об изменениях поверхностной энергии частиц (в зависимости от электрических зарядов) и о возникновении и перемещении внутрикристаллических дефектов.

Механоактивацию можно осуществить в аппаратах ударного, истирающего и ударно-истирающего действия, а также в ультразвуковых и гидродинамических аппаратах. Для активации формовочных материалов предложен [26] специально разработанный универсальный активатор-смеситель (рис. 1.51).

Активатор-смеситель планетарного типа состоит из корпуса 1, водила 2, рабочих камер 3 с загрузочными и разгрузочными горловинами 4 и 5, закрепленными в водиле 2 посредством подшипников 6 и 7. Для передачи вращения от приводов установлены шкив 8 на хвостовик водила 2 и шкив 9 на вертикальный вал 10. Последний опирается на подшипник 11 в верхней части водила и подшипник 12 в нижней его части. Водило 2 сопрягается с корпусом 1 в нижней части посредством подшипника 13, а в верхней через крышку 14 водила 2 и центральный загрузочный патрубок 15 – посредством подшипника 16. Загрузочное устройство состоит из центрального загрузочного патрубка 15, соединенных с ним же сообщающихся с его внутренней полостью горизонтальных радиальных желобов 17, внутри которых смонтированы шнеки 18 с хвостовиками 19, которые жестко соединены с вертикальным конусным кольцом 20, имеющим вращающуюся опору 21, соединенную с осью 22, другой конец которой прикреплен к вертикальной стенке водила 2. Кольцо 20 конусной поверхностью взаимодействует с конусной поверхностью горизонтального кольца 23, жестко посаженного на горловину 4. Все рабочие камеры 3 размещены симметрично центральной оси водила 2. Вращение рабочим камерам передается сателлитными шестернями 24, взаимодействующими с центральной шестерней 25,

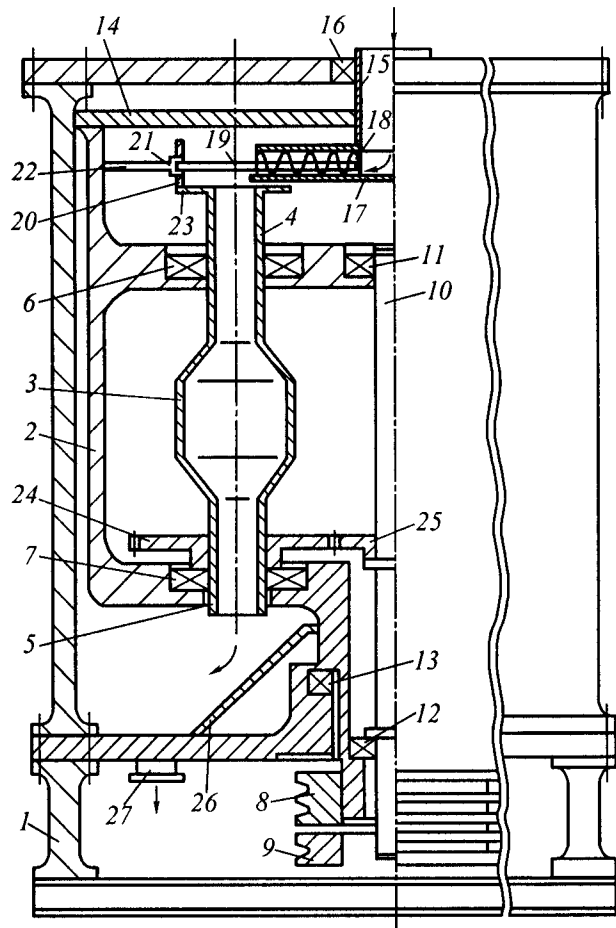


Рис. 1.51. Активатор-смеситель

смонтированной на валу 10. В нижней части корпуса расположен кольцевой неподвижный сборник 26 с патрубком 27 для сбора и отвода обработанного материала.

После включения приводов обрабатываемый материал подается через центральный загрузочный патрубок 15 при помощи вращающихся шнеков 18 через горизонтальные радиальные желоба 17 в рабочие камеры 3. В ра-

бочих камерах обрабатываемый материал приобретает сложное механическое движение, в результате которого происходит взаимное истирание частиц материала между собой и о стенки рабочей камеры с эффектом активации, измельчения или перемешивания в зависимости от установленного режима обработки. Обработанный материал из рабочих камер через разгрузочные горловины выходит в кольцевой сборник и из него через патрубок 27 отводится наружу. Процесс обработки материала осуществляется непрерывно.

В Красноярском институте цветных металлов [4] в аппаратах подобного типа осуществляли активацию компонентов для противопопригарных покрытий (кварца, графита, бентонита), в результате чего улучшились как технологические, так и противопопригарные свойства покрытий. Опытные промышленные испытания формовочных смесей с активированным бентонитом Асканского месторождения показали, что их прочность во влажном состоянии примерно в 3 раза выше, а после многократной термической обработки – в 2 раза выше, чем прочность смесей с неактивированным бентонитом. Расход бентонита может быть снижен на 20...25 %.

Для металлических форм предложено [29] противопопригарное покрытие, в котором используют механоактивированные материалы с удельной поверхностью 12...20 м²/г. Состав покрытия, мас. доля, %: отходы периклазового производства 15...30, отходы флотационного обогащения золотосодержащих руд 10...15, нефелиновый шлам 10...25. Кроме того в покрытие вводят 5...10 % бентонита, 2...6 % жидкого стекла и воду.

Использование механоактивированных материалов обеспечивает повышение седиментационной устойчивости, стойкости к растрескиванию и прочности покрытия. Механическую активацию проводили в мельнице планетарного типа при воздействии на материал энергетической нагрузки 100...150g (g – гравитационная постоянная).

Само покрытие приготавливалось также в мельнице планетарного типа, но при энергетической нагрузке 25g. Процесс активации компонентов и приготовления покрытия может осуществляться в одной и той же мельнице последовательно.

С целью максимального использования эффекта активации предлагается [26] на внутреннюю поверхность собранной литейной формы противопопригарное покрытие наносить в потоке газа через ее литниковую систему, при этом помол огнеупорного материала осуществлять непосредственно перед нанесением покрытия в газовой среде. Размеры частиц исходного материала могут составлять 0,2...10,0 мм. В качестве защит-

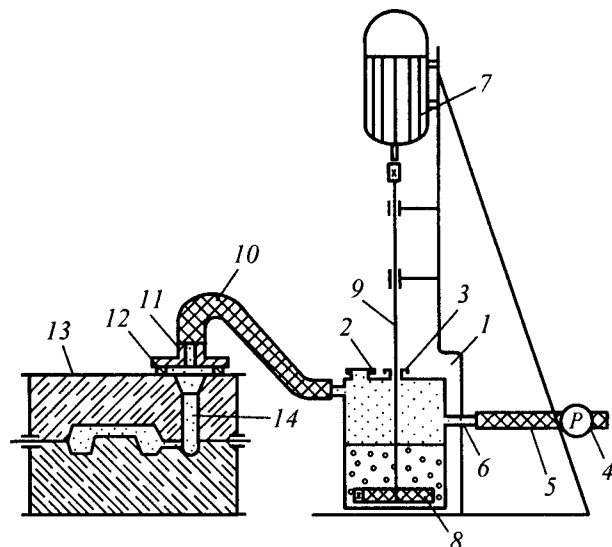


Рис. 1.52. Схема устройства для приготовления и нанесения активированного покрытия на рабочую поверхность литейной формы

ной газовой среды может использоваться технический азот, углекислота, аргон. Если применяются невзрывоопасные материалы, может быть использован сжатый воздух.

На рис. 1.52 показано устройство для приготовления и нанесения противопригарного покрытия на рабочую поверхность литейной формы.

В этом устройстве реализуется принцип использования свежобразованной активной поверхности дисперсных частиц, в результате чего может быть получено покрытие толщиной до 5 мм при глубине проникновения в поры смеси до 4 мм. В практических условиях для получения чистой поверхности отливок достаточно значительно меньших толщин противопригарного слоя,

Устройство содержит емкость 1, имеющую загрузочное отверстие с взрывным клапаном 2 и герметичное уплотнение 3. В емкость загружают исходный материал и осуществляют продувку защитным газом через редуктор 4, шланг 5, штуцер 6. С помощью привода 7 абразивный круг 8, укрепленный на валу 9, вращается со скоростью 2890 мин^{-1} в среде огне-

упорного покрытия (например, в смеси кварцевого песка со смолой ПК-104). При этом происходит интенсивное истирание частиц исходного материала до образования аэрозольной композиции. При давлении 10 кПа подается газ, и покрытие по шлангу 10, фланцу 11 с уплотнением 12 поступает в полость собранной формы 13 через литниковую систему 14. Благодаря отсутствию в противопригарном покрытии растворителя исключается операция сушки и улучшается качество поверхности отливок. Улучшаются санитарно-гигиенические условия труда, так как весь процесс приготовления и нанесения покрытия осуществляется в замкнутом пространстве.

1.4.3. Подготовка механоактивированных композиций

Приготовление различных композиций для литейного производства в высокоэнергонапряженных устройствах обеспечивает их высокое качество и стабильность технологических свойств. В работе [21] предлагается высокоскоростная активация бентонита содой в присутствии ПАВ, осуществляемая в противоточной струйной мельнице (рис. 1.53).

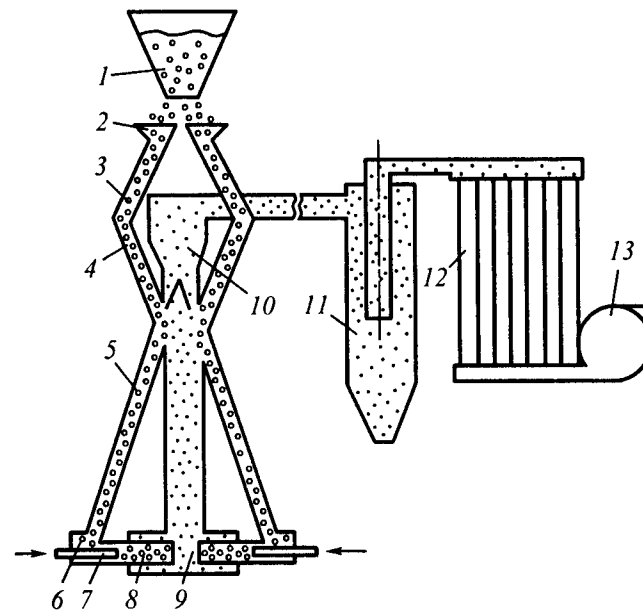


Рис. 1.53. Схема противоточной струйной мельницы МСП-0,05

Рекомендуемый способ активации бентонита позволяет снизить расход свежих материалов на 17...30 %. Одновременно с процессом активации в этой же мельнице происходит приготовление компаундного порошка для единых формовочных смесей. Компаундные порошки имеют текучесть в 4...5 раз лучше, чем чисто бентонитовые, кроме того, они не слеживаются при хранении и не расслаиваются при пневмотранспортировании, а их использование позволяет повысить на 9...15 % показатели свойств и стабилизировать качество готовых смесей.

Противоточная струйная мельница МСП-0,05 (конструкции НИИ цементной промышленности, г. Москва) работает следующим образом.

Из бункера 1 предварительно смешанные компоненты в виде порошка с размером частиц до 4 мм подаются вибропитателем 2 по трубопроводам 3, 4, 5 в эжекторные камеры 6. Сжатый воздух через сопла 7 эжектирует материалы, ускоряет их в разгонных трубах 8 до скорости 170...220 м/с и сталкивает в помольной камере 9. Вентилятор 13 отсасывает молотый продукт через сепаратор 10 в циклон-разгрузитель 11, а чистый воздух после рукавных фильтров 12 выбрасывается в атмосферу. Частицы, не прошедшие сепаратор, по трубопроводам 5 возвращаются на дополнительный помол. Кратность помола в среднем равна пяти.

Для приготовления компаундных порошков использовали неактивированный бентонит Черкасского месторождения, кусковой каменный уголь марки Г6, кальцинированную соду, поверхностно-активное вещество ПФЛХ, диспергатор НФ, крахмалит.

В табл. 1.54 приведены составы компаундного порошка, освежительной и единой смеси, отвечающих трем стадиям приготовления формовочной смеси для чугунных отливок.

1.54. Составы компаундного порошка и смесей

Стадии смешивания	Отработанная смесь	Песок	Бентонит	Уголь
	Массовая доля компонентов, %			
Компаундный порошок	—	—	62	34
Освежительная смесь	—	87,6...76,6	7,7...14,5	4,2...8
Единая смесь	90...97	2,3...8,8	0,23...1,42	0,12...0,78

Продолжение табл. 1.54

Стадии смешивания	Крахмалит	Сода	ПФЛХ	НФ
	Массовая доля компонентов, %			
Компаундный порошок	0,5	3	0,24	0,17
Освежительная смесь	0,06...0,12	0,37...0,7	0,03...0,056	0,021...0,04
Единая смесь	0,0018...0,011	0,011...0,07	0,0009...0,005	0,0006...0,004

Разработаны составы и технология централизованного производства с использованием процессов механоактивации, покрытий в порошкообразном и гранулированном виде, которые перед употреблением разводятся водой до получения суспензий с необходимой плотностью (табл. 1.55).

1.55. Характеристика противопригарных покрытий

Показатель	Наполнитель			
	ЭС-1	ЦС-1М	ДС-2М	ГКГ-3
	Электрокорунд	Циркон	Дистенсиллиманит	Графит
Влажность поставляемого продукта, %, не более	2,5	3,0	3,0	5,0
Эксплуатационная плотность, г/см ³	1,8...2,0	1,9...2,1	1,6...1,7	1,35...1,4
Условная вязкость, с, не более	22	25	25	20
Седиментационная устойчивость суспензии покрытия, %, не менее	97	97	94	97
Прочность высушенного слоя покрытий на истирание, МПа, не менее	15	20	15	15
Предприятие-изготовитель	Юргинский абразивный завод	Гусаровский ГОК		Балашейский ГОК

Композиции ЭС-1, ЦС-1М и ДС-2М изготавливают в виде порошков, а ГКГ-3 – в виде гранул размером до 5 мм.

Особенностью технологии приготовления указанных покрытий являются взаимосвязанные адсорбционные и механохимические процессы, обеспечивающие тщательное диспергирование компонентов и стабильные свойства полуфабрикатов. С целью снижения пылеобразования порошков в них вводятся ингибиторы пыления.

1.4.4. Активация кварцевого песка

Зерна природных формовочных песков, как правило, покрыты тонкими пленками различных примесей, оказывающих отрицательное влияние на свойства формовочных и стержневых смесей. Виброакустическая обработка песка обеспечивает удаление примесей всех видов [29].

Воздействие низкочастотных акустических колебаний на жидкую среду вызывает в ней изменение давления. При достижении критических (знакопеременных) амплитуд давления в среде возникает интенсивная кавитация, ядрами которой являются, главным образом, частицы твердой фазы. При образовании парогазовых пузырьков и их схлопывании формируются микроударные волны, служащие одним из факторов промывки и очистки кварцевых песков. Кавитация приводит к дегазации воды и насыщению ее парогазовыми пузырьками. Трехфазная среда в этом случае находится в виброкипящем состоянии, что усиливает движение фаз и компонентов среды, при этом главным является относительное движение частиц твердой и жидкой фаз.

Сложное турбулентное движение интенсифицирует взаимное трение и соударение частиц твердой фазы, что также улучшает очистку песка. Специальными приемами в обрабатываемой среде создаются мощные вибрационные затопленные струи и направленное вибрационное перемещение суспензии. Формирование и последующее торможение струй повышает эффективность виброакустического воздействия.

Оптимальная очистка песка происходит при значении колебательно-го ускорения, равном 2g, соотношении твердого к жидкому – 1:1 и продолжительности воздействия 2 мин.

Результаты обработки песка приведены в табл. 1.56.

1.56. Сравнительная характеристика песков

Состояние песка	Исходный	Обработанный
Содержание в песке, %:		
глинистой составляющей	5,5	0,46
SiO ₂	89,2	98,6
Na ₂ O	Следы	–
K ₂ O	1,42	0,25
CaO	0,32	0,11
MgO	0,5	–
Fe ₂ O ₃	2,8	0,26
Газопроницаемость, ед.	60	129

В результате виброакустической обработки получен песок высокого качества, пользующийся большим спросом у литейщиков.

В практике литейного производства стержни из отливок часто выбиваются с использованием электрогидравлического удара. При этом происходит также очистка поверхности зерен песка от пленок связующих материалов. Обработка песка ультразвуком обеспечивает более высокие результаты очистки.

Пульпу из кварцевого песка и воды в соотношении 1:(4...6) подвергли обработке ультразвуком в течение 60...540 с при частоте колебаний 18...24 кГц и амплитуде 4...10 мкм. В результате значительно уменьшается содержание глинистой составляющей и оксидных включений, улучшаются технологические свойства стержневых смесей с различными связующими материалами. Содержание глинистой составляющей и оксидных включений при обработке ультразвуком (при указанных выше режимах) в 1,5...2 раза ниже, чем после электрогидравлической обработки.

Кроме механических методов обработки формовочных песков часто используются методы обработки, изменяющие химические свойства поверхности зерен. Например, песок, предназначенный для изготовления жидкостекольных смесей, рекомендуется [26] подвергать следующей обработке.

Глинистый песок на основе диоксида кремния плакируется водным раствором хлорида алюминия плотностью $1,27...1,29 \text{ г/см}^3$ в количестве $0,16...1,40 \%$ массы песка и подвергается термообработке при $600...700 \text{ }^\circ\text{C}$. Алюмохлорид, смешиваясь с глинистой составляющей, образует пленку вокруг зерен песка, которая при заливке формы металлом разрушается, приводя к улучшению выбиваемости жидкостекольных смесей.

С целью кардинального изменения свойств материала проводят [36] обработку отмытых и высушенных песков раствором, содержащим соль титана, например хлорид или сульфат титана, и перекись водорода в молярном соотношении $10:(0,5...1)$ с последующей термообработкой песков при $600...800 \text{ }^\circ\text{C}$.

В результате такой обработки на зернах песка образуется пленка диоксида титана в рутильной модификации, что повышает огнеупорность песков, особенно легкоспекаемых кварцполевошпатовых.

При использовании хлорида титана термообработку проводят при $600 \text{ }^\circ\text{C}$, а сульфата титана – $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Оптимальным соотношением песка и реакционного раствора является $3:1$, при котором происходит полное смачивание песка раствором с выходом на поверхности песчаных зерен $3...10 \text{ мг}$ титана на 1 г песка. На поверхности песка образуется тонкослойное покрытие из диоксида титана (TiO_2), имеющего температуру плавления $1825 \text{ }^\circ\text{C}$, что придает песку более высокие противопожарные свойства.

1.5. ДЕЗИНТЕГРАТОРНАЯ ОБРАБОТКА ФОРМОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Устройство дезинтеграторов. В дезинтеграторах механическая активация обеспечивается благодаря мгновенному ($10^{-2}...10^{-5} \text{ с}$) приложению к каждой отдельной частице обрабатываемого материала большой кинетической энергии соударения, скорость которого может достигать 400 м/с . Эти мощные высокочастотные механические импульсы вызывают структурные изменения как на поверхности частиц, так и в объеме материала вплоть до молекулярного и атомарного уровней.

Конструктивно дезинтегратор представляет собой два дисковых ротора, снабженных несколькими рядами пальцев, вращающихся в противоположных направлениях (рис. 1.54).

Ряды пальцев одного ротора располагаются между рядами пальцев другого ротора. Материал поступает в центр междуроторного пространства через загрузочную воронку. Частицы обрабатываемого материала,

получив удар от пальцев первого от центра ряда и приобретя соответствующую этому ряду скорость, центробежной силой выбрасываются на движущийся навстречу второй ряд пальцев. Получая удар от пальца второго ряда, они отскакивают от него, меняя вектор скорости, и отбрасываются на третий ряд пальцев и т.д. Пальцы роторов расположены в рядах так, что частица вещества, обрабатываемого в дезинтеграторе, не может проскочить через зону данного ряда без ударного воздействия на нее.

Степень дисперсности измельчаемого в дезинтеграторе вещества зависит от конструкции роторов и режимов, при которых происходит измельчение: числа рядов пальцев, скорости удара, величины воздушного потока, свойств материала. Применение того или иного типа роторов зависит от свойств обрабатываемых материалов и требований к получаемому продукту. Как правило, применяются простые в конструктивном отношении типы роторов с круглыми и прямоугольными пальцами.

В СКТБ "Дезинтегратор" (Эстония) разработаны десятки конструкций дезинтеграторов, предназначенных для измельчения и активации самых различных твердых и жидкообразных веществ. Они отличаются друг от друга габаритными размерами, производительностью, линейными скоростями удара, а также особым назначением, например, позволяющие вести обработку материала в вакууме или под давлением в газовой среде заданного состава. Благодаря своей широкой универсальности применения (измельчение, гомогенизация, селективный помол и т.д.) и получаемому эффекту активации дезинтегратор стал более известен как универсальный дезинтегратор – активатор (УДА).

Дезинтегратор УДА-30 был внедрен на Дашуковском комбинате бентонитовых глин для измельчения и активации бентонита.

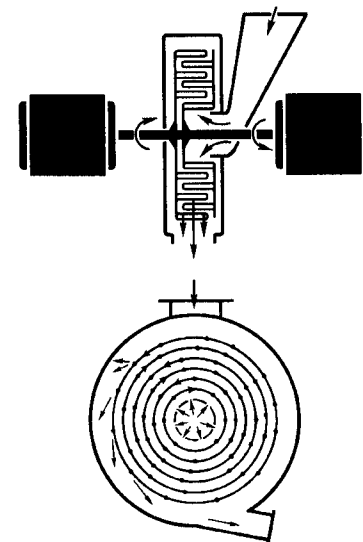


Рис. 1.54. Схематическое изображение и принцип работы дезинтегратора

Техническая характеристика дезинтегратора УДА-30

Производительность, т/ч	20
Максимально допустимый размер кусков исходного материала, мм	10
Установленная мощность, кВт	273
Максимальный диаметр роторов, мм	1200
Число рядов пальцев у ротора	2
Габаритные размеры, мм:	
длина в рабочем положении	2880
длина при открытой рабочей камере	3495
ширина	1910
высота	1910
масса, кг	7000

УДА-30 используется в качестве дополнительного помольного аппарата возврата из шаровой мельницы, который при традиционной схеме помола возвращался снова в шаровую мельницу. Размер частиц возвращаемого на домол бентонита составлял 0,5...3,0 мм. Перевод возврата на дезинтегратор позволяет разгрузить шаровую мельницу и повысить ее производительность без ухудшения качества готовой продукции.

ВНИИЛИТМАШем были проведены широкие исследования по активации некоторых формовочных материалов на лабораторном дезинтеграторе УДА-лабор 10.

Режим активации можно менять путем изменения частоты вращения и конструкции роторов. Для обработки твердых материалов используется, как правило, четырехрядный лопастной ротор, а для суспензий и жидких материалов – шестирядный пальцевый. Варьирование числа рядов и шага пальцев роторов, а также скорости удара позволяет регулировать степень измельчения, активации и гомогенизации.

Техническая характеристика дезинтегратора УДА-лабор 10

Максимальный размер частиц исходного материала, мм:	
при использовании ударных (лопастных) роторов	3
при использовании пальцевых роторов	0,6
Производительность, кг/ч	10...15
Изменение частоты вращения роторов, мин ⁻¹	Плавное от 1200 до 24000
Число дозаторов	1
Вместимость бункера дозатора, л	1,4
Вместимость приемника обработанного материала, л ..	1,4
Охлаждение двигателей	Водяное
Расход охлаждающей воды, л/ч	200
Электропитание	3 × 380 В, 50 Гц
Потребляемая мощность, кВт	14
Габаритные размеры, мм:	
дезинтегратор с арматурным столом	910×745× × 1260
преобразователь	1250 × 485 × × 580
пульт управления	700 × 400 × × 1655
Масса, кг:	
дезинтегратор со столом	420
преобразователь	290
пульт управления	280

Режим активации можно менять путем изменения частоты вращения и конструкции роторов. Для обработки твердых материалов используется, как правило, четырехрядный лопастной ротор, а для суспензий и жидких материалов – шестирядный пальцевый. Варьирование числа рядов и шага пальцев роторов, а также скорости удара позволяет регулировать степень измельчения, активации и гомогенизации.

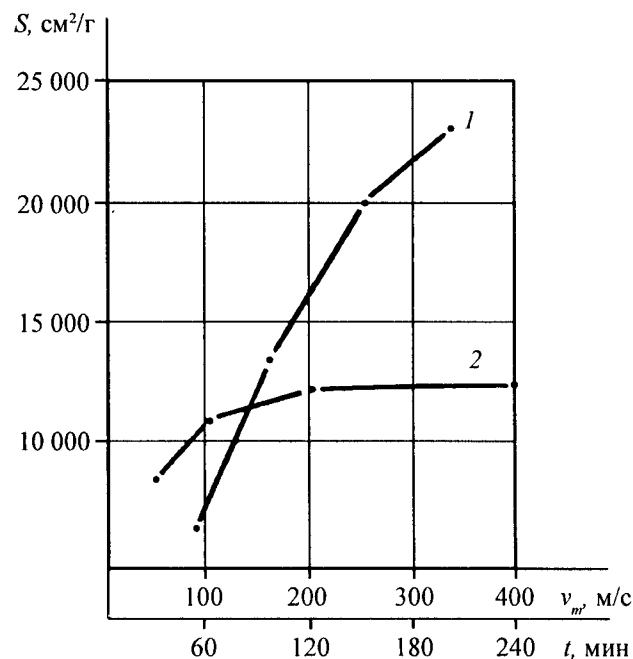


Рис. 1.55. Изменение удельной поверхности глины ДНПК-1 при измельчении: 1 – в дезинтеграторе; 2 – в шаровой мельнице

Материалы для песчано-глинистых смесей. На рис. 1.55 показана зависимость удельной поверхности (S) Дружковской глины ДНПК-1 от скорости соударения частиц при обработке ее в дезинтеграторе (1), а также изменение S от времени помола глины в шаровой мельнице (2).

Как видно, для получения глины с удельной поверхностью 12 000 см²/г в шаровой мельнице требуется 2 ч, тогда как в дезинтеграторе такое же количество глины с удельной поверхностью 23 000 см²/г получается в течение 10...15 мин.

Свойства формовочных смесей на глине ДНПК-1, обработанной в дезинтеграторе и в шаровой мельнице на различных режимах, приведены в табл. 1.57. Обрабатывались глины после измельчения в щековой дробилке до размера частиц не более 3 мм. В числителе приведены данные для глины, обработанной в дезинтеграторе, а в знаменателе – в шаровой мельнице.

1.57. Свойства формовочных смесей на глине ДНПК-1, активированной в дезинтеграторе (в числителе) и в шаровой мельнице (в знаменателе)

Показатели	Режимы обработки: в числителе скорость вращения ротора, с ⁻¹ , в знаменателе – время помола в мельнице, мин			
	85/30	170/60	250/120	330/240
Предел прочности на сжатие во влажном состоянии, кПа	48/52	53/56	66/60	72/68
Влажность, %	3,2/3,1	3,0/3,0	2,9/3,0	3,0/3,1
Газопроницаемость, ед.	120/120	120/110	110/116	120/112
Формуемость, %	65/80	92/83	61/69	78/80
Текучесть, %	47/27	34/38	49/40	48/53
Уплотняемость, %	55/56	52/51	45/50	42/46
Насыпной вес, г	149/145	160/160	181/163	190/177
Осыпаемость, %	0,27/0,37	0,68/1,05	1,22/0,82	1,12/0,99
Предел прочности при сжатии в высушенном состоянии, кПа	260/300	240/253	210/183	126/162
Удельная поверхность, см ² /г	8110/9400	13200/ 11200	18500/ 11800	25100/ 12200
Коллоидальность, %	26/29	31/36	34/32	37/26

С увеличением энергетической нагрузки повышается прочность формовочной смеси во влажном состоянии как при обработке глины в дезинтеграторе, так и в шаровой мельнице с одновременным снижением прочности в высушенном состоянии.

Максимальные значения удельной поверхности и коллоидальности глины, обработанной в дезинтеграторе, выше, чем обработанной в шаровой мельнице, однако существенной разницы в свойствах смесей не наблюдается.

Из данных табл. 1.57 следует важный для практики вывод о том, что увеличение дисперсности глин может значительно повысить прочность смесей в сыром состоянии, но при этом существенно снижается прочность в сухом состоянии. Следовательно, с точки зрения заливки в сырые формы увеличение дисперсности глин является целесообразным и в плане улучшения выбиваемости смеси. В то же время максимальные значения сухой прочности достигаются для ненарушенной структуры глин, поэтому при заливке в сухие формы следует применять глинистые суспензии, полученные непосредственно из комовой глины, а при необходимости размола глины следует устанавливать минимально возможное время ее измельчения.

В шаровой мельнице получают порошки с более низкими значениями удельной поверхности (см. рис. 1.55), что обусловлено известным явлением слипания мелких частиц в процессе длительного помола в таких мельницах. В дезинтеграторе механическое воздействие на частицы глины ограничивается определенным числом ударов, после чего измельченный продукт удаляется из зоны обработки, что исключает возможность слипания уже измельченных частиц в аппарате.

Преимуществом дезинтегратора как измельчающего агрегата является также возможность плавного регулирования степени помола и, соответственно, прочности в сыром состоянии, а также отсутствие потерь механической энергии на повторное разделение слипшихся частиц в процессе их измельчения.

Глинистые суспензии после обработки в дезинтеграторе сильно загущаются и плохо распределяются в смеси. Введение в суспензию триполифосфата натрия позволяет сохранить исходную вязкость суспензии после ее обработки в дезинтеграторе. При этом существенно увеличивается прочность смеси по-сырому, достигая 900 кПа. Это свидетельствует о целесообразности применения комплексной активации глины – химической и механической.

При обработке в дезинтеграторе черкасского бентонита получены примерно такие же зависимости, как и для глин, – прочность во влажном состоянии с увеличением энергетической нагрузки увеличивается, а в высушенном – снижается, однако эти изменения менее значительны, чем у низкосортной глины. Активированная бентонитовая суспензия также несколько повышает прочность по-сырому, по-сравнению с неактивированной.

Регенерация отработанных формовочных смесей. В качестве очищаемой смеси использовали жидкостекольную типа ПСС и стержневую смесь для горячих ящиков на смоле КФ-90. Обработка отработанных смесей в дезинтеграторе осуществлялась четырехрядным лопастным ротором при линейных скоростях от 8,5 до 100 м/с с подачей материала около 75 г/мин.

В табл. 1.58 приведены данные о характере изменения зернового состава отработанной смеси в зависимости от скорости вращения роторов, где зерновой состав представлен в виде двух фракций – крупной (01 и более) и мелкой (менее 01 без учета глины).

1.58. Изменение зернового состава (%) отработанных смесей при их обработке в дезинтеграторе

Фракции	В числителе – линейная скорость ротора, м/с; в знаменателе – частота вращения ротора, мин ⁻¹			
	0/0	8,5/500	17/1000	34/2000
Отработанная ПСС				
Крупная	99,56	99,24	98,94	94,70
Мелкая	0,42	0,70	0,98	5,28
Отработанная смесь на КФ-90				
Крупная	98,56	96,72	96,56	96,04
Мелкая	1,41	1,34	1,08	3,94

Продолжение табл. 1.58

Фракции	В числителе – линейная скорость ротора, м/с; в знаменателе – частота вращения ротора, мин ⁻¹			
	50/3000	67/4000	85/5000	100/6000
Отработанная ПСС				
Крупная	95,32	83,90	76,70	66,66
Мелкая	4,66	15,60	21,18	33,06
Отработанная смесь на КФ-90				
Крупная	86,54	80,36	78,06	64,20
Мелкая	8,98	19,30	21,58	33,40

1.59. Изменение химического анализа отработанных смесей при их обработке в дезинтеграторе

Скорость обработки, м/с	Содержание СаО, %	Содержание Na ₂ O + K ₂ O, %
0	1,17	0,55
8,5	1,06	0,53
17	0,71	0,39
34	0,58	0,38
50	0,43	0,29
67	0,49	0,31
85	0,52	0,38
100	0,95	0,41
Оттирочная машина	0,50	0,20
Роторная дробилка	0,74	0,44

При обработке отработанной ПСС при скорости 67 м/с (4000 мин⁻¹) происходит значительное измельчение зерен, а для отработанной смеси на смоле КФ-90 такое измельчение происходит при 50 м/с, т.е. эти скорости для регенерации указанных смесей являются предельными.

Результаты химического анализа приведены в табл. 1.59.

Максимальная степень очистки отработанной ПСС достигается при обработке со скоростью 50 м/с, выше которой происходит дробление зерен, и степень очистки песка от вредных составляющих снижается.

Глава 2

СВЯЗУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ

2.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ. КЛАССИФИКАЦИОННЫЕ ПРИЗНАКИ СВЯЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ

Связующая композиция состоит из собственно связующего, отвердителя или катализатора отверждения, а также может включать специальные модифицирующие добавки для достижения определенных служебных характеристик самого связующего или песчаных смесей на его основе.

Связующее является основой композиции, образуя при затвердевании мосты между зернами песка и обладая как высокой собственной прочностью, так и адгезией* к наполнителю. Связующие композиции теплового отверждения зачастую являются однокомпонентными, т.е. состоящими из одного связующего материала. Отвердитель, или катализатор, – компонент, который вызывает отверждение связующего, но сам при этом не обладает связующими свойствами. Отвердитель вступает в прямое (углекислый газ в СО₂-процессе) или косвенное (путем разложения, например, при гидролизе сложных эфиров с выделением карбоновой или угольной кислоты в смесях с жидким стеклом) химическое взаимодействие со связующим материалом. Катализатор обеспечивает отверждение связующего в результате изменения рН-среды (кислоты для фурановых смол, амины для феноло-изоцианатов). В некоторых системах компоненты сочетают функции связующего и отвердителя (например, цемент и вода в цементных смесях, оксид и ортофосфорная кислота в фосфатных и др.), в подобных случаях следует говорить о двухкомпонентном связующем. Регуляторами скорости отверждения служат ускорители и замедлители.

* Когезия – собственная прочность связующего в отвержденном состоянии. Адгезия – прилипаемость; в данном случае – способность к установлению химической или физико-химической связи между жидкофазным связующим и поверхностью наполнителя.

Ниже приведены основные классификационные признаки связующих.

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

Органические и неорганические связующие 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 (исключением являются этилсиликаты, образующие при разложении диоксид кремния). 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 в санитарно-гигиеническом отношении. Вследствие пластификации при высоких температурах многие неорганические связующие обеспечивают достаточную податливость стержней и форм, что предотвращает образование горячих трещин в отливках. В то же время применение некоторых неорганических связующих создает проблемы с выбиваемостью смесей из отливок и с затрудненной регенерацией возврата.

Важнейшее преимущество органических связующих заключается в их способности отверждаться с образованием прочных структур. В результате этого расход лучших органических связующих составляет 0,8...1,2 мас. ч. на 100 мас. ч. огнеупорного наполнителя, что в 3...5 раз 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.

Нередко упоминаются органоинеральные связующие, например жидкое стекло + сахара, портландцемент + патока-меласса, синтетические смолы + ортофосфорная кислота и т.д. Однако в большинстве подобных случаев собственно связующее легко классифицируется исходя из его общей химической природы (например, жидкое стекло и портландцемент как неорганические, синтетические смолы как органические), а второй компонент следует рассматривать как модифицирующую добавку либо как отвердитель. Исходя из этого, нет необходимости выделять так называемые органоинеральные связующие в самостоятельный класс.

II. Химические и физико-химические процессы отверждения:

поликонденсация (кислотоотверждаемые синтетические смолы);
полимеризация, в том числе:

образование неорганических полимеров (полисиликатов, полифосфатов и т.п.);

одноступенчатая полимеризация для некоторых органических связующих (олифы и т.п.) под действием теплоты;

ступенчатая полимеризация (например, образование полиуретанов из фенолоизоцианатных или алкидноизоцианатных связующих);

радикальная полимеризация (отверждение полиэфиров под действием SO₂);

окислительно-восстановительные реакции с образованием кислых солей (например, железо-, алюмо-, магнийфосфатные системы связующих);

гидратация (отверждение цементов, гипсов и т.п.);

физические факторы (вакуум, магнитное поле, замораживание, остывание расплавов термопластичных материалов и т.д.).

III. 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 воздействия (вакуум, магнитное поле, замораживание, СВЧ-излучение и т.п.);

первичное в оснастке вследствие набухания (бентониты, глины, крахмал и т.п.).

IV. 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 прокалки);

комплексный физико-химический, включающий капиллярные, молекулярные, магнитные и ионно-электростатические типы связи (песчано-глинистые смеси "по-сырому");

гравитационный, в том числе в условиях вакуумирования (песок при использовании газифицируемых моделей, ВПФ*-процесс);

металлический (металлические формы).

При анализе механизма формирования прочности стержней и форм, как правило, основываются на упрощенной шаровой модели, описывающей формовочную смесь как систему шаров одинакового диаметра, связанных манжетами (мостами) связующего. Фактическая протяженность манжет (40...100 мкм) для современных связующих, отверждаемых в оснастке, намного больше их толщины (2...8 мкм); сами манжеты имеют сложную разветвленную форму.

Анализ формирования прочности сложной системы, каковой является отверждаемая формовочная смесь, может носить преимущественно качественный характер и основываться на следующих положениях физико-химической механики дисперсных систем:

прочность смеси зависит от числа контактов между зернами в единице объема и от прочности указанных контактов;

прочность контактов зависит от размера и конфигурации манжеты и прочности адгезионно-когезионного комплекса с учетом характера разрушения и внутренних напряжений;

размер и конфигурация манжеты определяются толщиной пленки связующего, которая, в свою очередь, зависит от химической природы связующего, его вязкости, адгезии к наполнителю, а также от содержания в смеси связующей композиции и от удельной поверхности наполнителя;

число контактов зависит от степени уплотнения и granulometрии наполнителя.

При этом прочность адгезионно-когезионного комплекса в условиях изменения работы адгезии и когезии от первоначальных значений (сразу

* ВПФ – вакуумно-пленочная формовка.

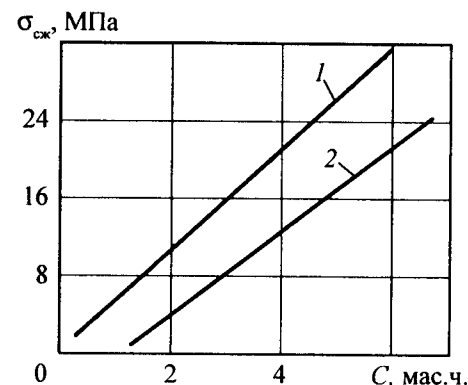


Рис. 2.1. Зависимость прочности ХТС (холоднотвердеющих смесей) от расхода связующего C . Корундовый песок с размером частиц 0,1 мм ($S_{уд} = 287 \text{ см}^2/\text{г}$); $\sigma_{сж}$ – прочность через 24 ч:
1 – смола ФФ-1Ф; 2 – жидкое стекло

после перемешивания) до конечных (по завершении процесса отверждения) пока не удастся определить экспериментально.

По характеру разрушения все смеси условно делятся на три типа: песчано-глинистые (сырые) с когезионным механизмом разрушения, смоляные с адгезионным и жидкостекольные со смешанным механизмом разрушения.

Для повышения удельной прочности, отнесенной к 1 % связующего, содержащегося в смеси, наиболее эффективным и практически реальным является повышение прочности единичного контакта. Оно может быть достигнуто повышением прочности собственно связующего (когезионной), повышением его адгезии к наполнителю путем изменения природы поверхности наполнителя и введения в связующее добавок – усилителей адгезии. Целесообразно также введение специальных добавок для уменьшения уровня внутренних напряжений в пленках связующего. Определенный эффект может дать увеличение степени уплотнения смеси, однако технологические возможности этого направления ограничены. Прочность смесей прямо пропорционально зависит от толщины пленки связующего и соответственно от размера манжет: чем крупнее зерно, тем быстрее растет прочность при увеличении толщины пленок (рис. 2.1 и 2.2).

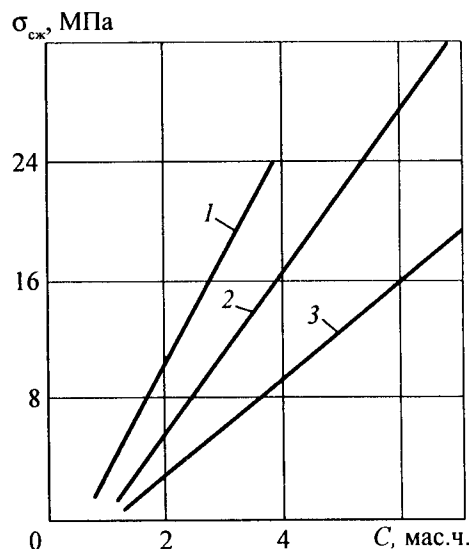


Рис. 2.2. Зависимость прочности ХТС от расхода связующего C .
Корундовый песок различных фракций на жидкостекольном связующем:
 1 – размер зерна 0,4 мм ($S_{уд} = 88 \text{ см}^2/\text{г}$); 2 – размер зерна 0,25 мм
 ($S_{уд} = 135 \text{ см}^2/\text{г}$); 3 – размер зерна 0,16 мм ($S_{уд} = 212 \text{ см}^2/\text{г}$)

Таким образом, к современным связующим материалам предъявляется широкий комплекс разнообразных требований — от низкой вязкости и длительного срока годности при хранении до высокой удельной прочности, термостойкости и малотоксичности. Лучшие представители связующих имеют условную вязкость менее 30 с, срок годности не менее 6 мес., удельную прочность на разрыв 1,5 МПа и более при минимизированном расходе, не превышающем 1 мас. ч. на 100 мас. ч. песка.

2.2. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СВЯЗУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ

Преимущественное применение в литейном производстве находят следующие неорганические связующие: водные растворы щелочных силикатов – жидкие стекла; кислые металлофосфатные связки или материалы, их образующие; гидратационные вяжущие (цементы, гипсы, алюминатные спеки и т.п.).

К неорганическим связующим принадлежат также растворы алюминатов натрия, алюмосиликатные растворы, гидроксонитраты и гидроксохлориды алюминия, циркона, хрома, кремнезоли, молибдатные и вольфраматные связки и др.; некоторые из них используются в процессах точного литья и здесь не рассматриваются.

2.2.1. Связующие композиции на основе жидкого стекла

Жидкие стекла (ЖС) получают из водорастворимых силикатов натрия (ГОСТ 13079–93), калия или смешанных калиево-натриевых и натриево-калиевых путем автоклавного растворения твердой силикат-глыбы в воде при давлении 0,4...0,8 МПа или "мокрым способом" путем автоклавного взаимодействия материалов на основе кристаллического или аморфного кремнезема с водным раствором едкого натра при давлении 1,0...2,5 МПа.

ЖС является коллоидным или истинным (в зависимости от силикатного модуля и плотности) водным раствором неорганических полимеров с гидратированными катионами (натрия или калия) и кремнекислородными анионами в мономерной и полимерной формах, находящихся между собой в состоянии концентрационного равновесия. Для натриевого ЖС, употребляемого в литейном производстве (силикатный модуль ≥ 2 , плотность $\geq 1,30 \text{ г/см}^3$), характерна форма коллоидного раствора.

Полисиликатные ионы образуются на базе исходного кремнийкислородного мономер-аниона, который приобретает способность к конденсации с образованием димеров, тримеров и т.п. посредством активных гидроксильных групп, возникающих в процессе гидролиза растворимого силиката в водо-щелочной среде.

Структурообразование в ЖС включает стадии:

- полимеризации мономера с образованием на базе иона-октамера* коллоидных частиц;
- роста сферических коллоидных частиц вследствие осаждения на их отрицательно заряженной поверхности ионов-мономеров;
- связывания коллоидных частиц сначала в разветвленные цепочки, затем в сетки, распространяющиеся на всю жидкую среду и уплотняющие ее в гель.

* Симметричный полиион (условно "куб"), сформированный восемью атомами кремния.

Основной показатель ЖС – силикатный модуль – определяется из выражений:

для натриевого ЖС

$$M = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} 1,032 ;$$

для калиевого ЖС

$$M = \frac{\text{SiO}_2}{\text{K}_2\text{O}} 1,568 ;$$

для натриево-калиевого или калиево-натриевого ЖС

$$M = \frac{\text{SiO}_2}{0,97\text{Na}_2\text{O} + 0,64\text{K}_2\text{O}} ,$$

где SiO_2 , Na_2O и K_2O – массовые доли (%) оксидов в ЖС.

Поскольку калиевые ЖС не имеют особых преимуществ как литейные связующие по сравнению с натриевыми ЖС, в литейном производстве используются менее дорогие и более доступные натриевые ЖС. Основные свойства натриевых ЖС, называемых содовыми, согласно ГОСТ 13078–81 приведены в табл. 2.1.

ЖС обладает составом и плотностью, которые могут изменяться в относительно широком интервале в зависимости от требований используемого технологического процесса (табл. 2.2).

2.1. Основные свойства натриевых ЖС

Показатель	Норма для содового ЖС (для литейного производства)
Внешний вид	Густая жидкость желтого или серого цвета без механических включений и примесей, видимых невооруженным глазом
Мас. доля, %:	
SiO_2	30,8...31,9
Na_2O	11,0...12,1
Fe_2O_3 и Al_2O_3 , не более	0,25
CaO , не более	0,20
SO_3 , не более	0,15
Силикатный модуль M	2,6...3,0
Плотность ρ , г/см ³	1,47...1,52

2.2. Требования технологических процессов к показателям M и ρ

Процесс (способ отверждения ЖС)	Тип отвердителя	Показатели ЖС:	
		M	ρ , г/см ³ , не менее
CO ₂ -процесс	Углекислый газ	2,0...2,3	1,45
ЖСС (жидкие самоотвердеющие смеси)	Материалы на основе двухкальциевых силикатов	2,7...3,1	1,32 (достигается при разбавлении исходного ЖС водой и ПАВ)
ПСС (пластичные самоотвердеющие смеси)		2,7...3,1	1,45
ХТС (холоднотвердеющие смеси)	Жидкие отвердители – сложные эфиры	2,3...2,5	

К признакам химического состава натриевого (содового) ЖС относятся массовые доли (%) SiO_2 , Na_2O , силикатный модуль M , водосодержание W . Плотность ЖС ρ связана с указанными показателями и ими определяется. Массовые содержания SiO_2 и Na_2O (%) устанавливаются методами химического анализа, регламентированными ГОСТ 13078–81, после чего расчетным путем определяются M (формула для его вычисления приведена выше) и W :

$$W(\%) = 100 - \text{Na}_2\text{O} (1 + 0,969M).$$

Плотность ЖС ρ определяется экспериментально с помощью ареометра или весовым методом (путем точного взвешивания единицы объема ЖС). Связь ρ с химическим составом ЖС видна из следующего выражения:

$$\rho = \frac{100 + 0,684\text{Na}_2\text{O} (1 + 0,095M)}{100 - 0,609\text{Na}_2\text{O} (1 + 0,936M)} .$$

ЖС поступает к потребителю с $M = 2,6 \dots 3,1$. В литейной практике иногда возникает необходимость в снижении M ЖС, что достигается введением в него раствора едкого натра (каустической соды, каустика), расход которого определяют расчетным путем:

$$Q_{\text{NaOH}} = \frac{7076,18 (1,225\rho - 1) (M_1 - M_2)}{M_2 C (M_1 + 1,032)},$$

где Q_{NaOH} – расход водного раствора едкого натра, кг, на 100 кг ЖС; ρ – плотность исходного ЖС, кг/дм³; M_1 – модуль исходного ЖС; M_2 – заданный модуль ЖС ($M_2 < M_1$); C – концентрация водного раствора едкого натра, мас. доля (%).

Показатель рН ЖС, употребляемых в литейном производстве, находится в пределах 11,5...13,0 и в указанном интервале тем выше, чем выше содержание Na₂O.

Количество воды (ΔW , мас. ч. на 100 мас. ч. ЖС), необходимое для разбавления ЖС с ρ_1 водой до ρ_2 ($\rho_2 < \rho_1$),

$$\Delta W = \frac{100(\rho_1 - \rho_2)}{\rho_2 - 0,816}.$$

Вязкость ЖС связана с концентрацией экспоненциальной зависимостью

$$\eta = e^{\frac{B}{W_M - W_0}},$$

где η – динамическая вязкость, Па·с; W_M – молярное водосодержание в ЖС (число молей воды на 1 моль силиката); B и W_0 – коэффициенты, зависящие от M (табл. 2.3).

W_M определяется из массового водосодержания (W) в ЖС:

$$W_M = \frac{W(62 + 60M)}{18(100 - W)}.$$

Зависимость динамической вязкости η от ρ и M ЖС приведена на рис. 2.3. Вязкость η резко возрастает при $\rho > 1,45$ г/см³ и при $M \geq 2,9$. Предельное значение η для ЖС, используемого в литейном производстве, не должно превышать 500 МПа·с, что обеспечивает нормальные условия дозаци ЖС и его равномерное распределение в смеси при перемешивании.

2.3. Коэффициенты B и W_0 в зависимости от M ЖС

M	B	W_0
1,027	33,138	3,98
1,661	42,658	4,01
2,109	49,747	4,57
2,507	55,878	6,38
3,088	53,499	11,67
3,502	52,619	19,65
3,883	51,541	25,80

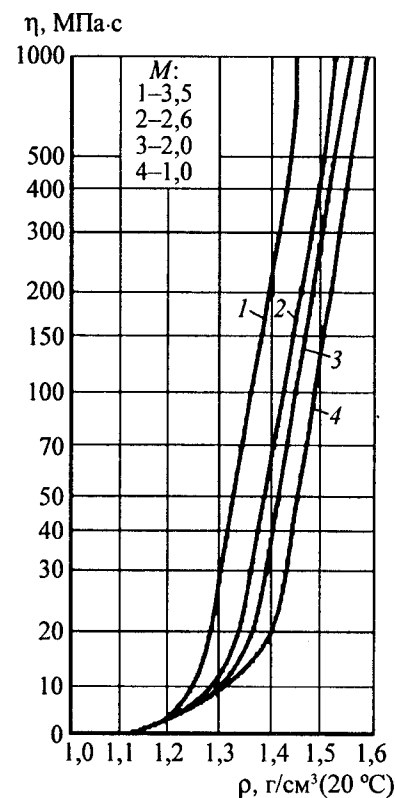


Рис. 2.3. Зависимость динамической вязкости η натриевого ЖС от ρ и M

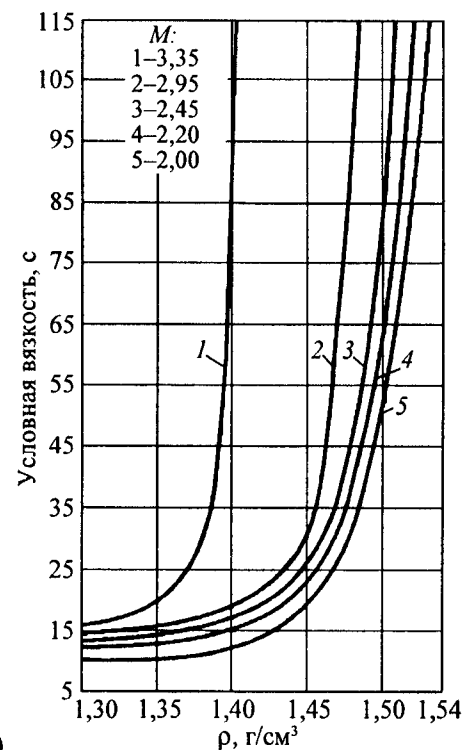


Рис. 2.4. Изменение условной вязкости натриевого ЖС в зависимости от ρ и M

Условная вязкость ЖС определяется с помощью воронки ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при 20 °С по времени истечения ЖС в секундах. Характер изменения условной вязкости в зависимости от ρ и M ЖС (рис. 2.4) аналогичен характеру изменения η , жесткая корреляция между ними может быть установлена экспериментально для конкретного ЖС с постоянными показателями M и ρ . Предельно допустимое значение условной вязкости для ЖС как литейного связующего составляет 70...80 с.

Динамическая вязкость η ЖС с $M = 1,75...2,95$ при снижении температуры с 20 до 15 °С повышается на 30...35 %; ниже 15 °С наблюдается ее дальнейшее нарастание. Ввиду этого целесообразно термостатирование ЖС в холодное время года.

Температура кипения ЖС в зависимости от его состава (M , ρ) находится в интервале 100,5...102,0 °С.

Температура замерзания ЖС разной концентрации и разного модуля находится в пределах от -2 до -11 °С.

Замерзшие растворы даже при очень низких температурах представляют собой желеобразную загустевшую массу. При нагреве замерзшего ЖС и при равномерном его перемешивании свойства растворов ЖС полностью восстанавливаются.

Поверхностное натяжение ЖС (σ) зависит от его M и ρ и находится в интервале 76...80 Н/см. При использовании ПАВ (РАС, сульфолон, полиакриламид и др.) σ может быть снижено до 50...55 Н/см.

Электропроводность ЖС, употребляемых в литейном производстве ($M = 2...3$, $\rho = 1,35...1,50$), составляет 30...60 мСм/см.

Модификаторы жидкого стекла. К модификаторам ЖС относятся добавки неорганической или органической природы, способные растворяться в нем с образованием растворов, стабильно сохраняющих свое агрегатное состояние при нормальных условиях в течение технологически необходимого времени (от нескольких суток до нескольких месяцев).

По функциональному назначению добавки-модификаторы могут быть регуляторами скорости отверждения и упрочнителями жидкостекольных смесей, стабилизаторами конечной прочности (антигигроскопического действия), пенообразователями, разупрочнителями после высокотемпературной обработки (с целью улучшения выбиваемости) и т.д.

Растворимость добавок в ЖС, как правило, существенно улучшается при снижении M ЖС с 2,7...3,0 до 2,0...2,5.

В табл. 2.4 приведен перечень некоторых добавок с указанием их функционального назначения.

Добавки, предназначенные для повышения скорости растворения твердой силикат-глыбы в воде при получении ЖС (мочевина, тиомочевина, полиакриламид, полифосфаты натрия), вводят в шихту в количестве 2...3 % ее массы, что позволяет сократить продолжительность автоклавного процесса в 1,5...2 раза.

2.4. Характерные добавки для модифицирования ЖС

Добавки-модификаторы ЖС	Массовая доля модификатора, %, на 100 мас. ч. связующего	Функциональное назначение модифицирующей добавки
Моно- и полисахариды, технические (непищевые) продукты на их основе (патока-меласса, зеленая патока, сульфитный щелок, гидролизные сахара при сульфатной переработке древесины на целлюлозу)	10...25	Повышение живучести смесей (СО ₂ -процесс, ЖСС, ХТС) и прочности форм и стержней, улучшение выбиваемости при прогреве до 600...700 °С
Триполифосфат натрия или другие водорастворимые щелочные фосфаты, полифосфаты натрия	1...7	Повышение живучести смесей (ХТС, СО ₂ -процесс), улучшение выбиваемости после высокотемпературного прогрева форм и стержней (> 700 °С)
Ощелаченные лигносульфонаты технические	До 10	Повышение устойчивости пены (ЖСС), улучшение удаляемости отработанной смеси при гидровывывке
ПАВ (паста РАС, КЧНР, некаль, контакт Петрова нейтрализованный и др.)	До 0,6	Пенообразование и получение ЖСС, улучшение подвижности сыпучих смесей

* Подробнее о ПАВ см. гл. 4, п. 9.1.

Отвердители. При отверждении ЖС реализуется один из следующих механизмов:

кислотно-основное взаимодействие – понижение щелочности растворов путем частичного отбора Na_2O из исходного силиката и связывания в натриевую соль с образованием высокомолекулярных форм натриевых силикатов, конденсирующихся в кремнегель при одновременной дегидратации; образование силикатов поливалентных металлов (образование гетерополимеров);

высаливание щелочных силикатов (перераспределение гидратационной воды);

связывание воды (увеличение концентрации растворов ЖС и увеличение степени полимерности силикатных анионов);

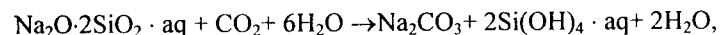
сшивание кремнекислородных олигомеров органическими реагентами (образование гетерополимеров, увеличение степени полимерности);

гидролиз кремнийсодержащих соединений (увеличение концентрации силикатных ионов в растворе и увеличение модуля ЖС).

Отвердители жидкого стекла приведены в табл. 2.5.

Наибольшее практическое значение имеют отвердители CO_2 , сложные эфиры, материалы на основе C_2S .

Углекислый газ (CO_2) – бесцветный газ тяжелее воздуха. Для отверждения форм и стержней по CO_2 -процессу используют технический продукт по ГОСТ 8050–85. Реакция отверждения ЖС:



где aq – кристаллизационная вода.

При этом процесс образования кремнегеля может быть представлен следующим образом:

$\text{Si}(\text{OH})_4 \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{коллоидные частицы (золь)} \xrightarrow{\text{агрегация}} \text{трехмерный пространственный скелет из агрегированных частиц кремнекислоты.}$

Удельный расход CO_2 составляет обычно $0,5 \dots 1,5 \text{ см}^3/\text{г}$ ЖС. Количество CO_2 , необходимое для достижения максимальной прочности смеси,

$$Q_{\text{CO}_2} = A \cdot (0,260 - 0,073M),$$

где Q_{CO_2} – мас. ч. CO_2 на 100 мас. смеси; A – мас. ч. ЖС; M – силикатный модуль, а продолжительность продувки, с, определяется из выражения

$$\tau = K(320 - 90M),$$

где K – коэффициент, зависящий от содержания ЖС (A) и размера зерен наполнителя (для песка $1\text{K}02$ и $A = 5 \dots 7\% K \approx 1$).

2.5. Отвердители жидкого стекла

Отвердитель	Химическая формула	Агрегатное состояние отвердителя	Рекомендуемый МЖС
Диоксид углерода (углекислый газ)	CO_2	Газ	2,0...2,5
Сложные эфиры, способные к гидролизу в щелочной среде	R-O-R' (ацетаты гликолей и глицерина, пропиленкарбонат)	Жидкости	2,3...2,5
Тетраэтоксисилан и продукты его конденсации (силоксаны) + катализатор (амин)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-O-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (плюс, например, гексаметилендиамин)	Жидкости	2,0...3,0
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 % $\beta\text{-C}_2\text{S}$, остальное – шпинели		2,6...3,0
нефелиновый шлак 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
Портландцементы с замедлителями твердения – фосфатами			2,6...3,0

Продолжение табл. 2.5

Отвердитель	Химическая формула	Агрегатное состояние отвердителя	Рекомендуемый МЖС
Гипс-ангидрид (с регуляторами скорости отверждения – добавками буры, фосфатов или без них)	α и β – CaSO_4 безводный	Порошки	2,0
Материалы на основе трехкальциевых алюминатов: синтетические безводные; синтетические кристаллогидратные ("гидралюм")	Основа – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_3\text{A})$		2,0...2,2
	$\approx 55\% \text{C}_3\text{A}$ $50...70\% \text{C}_3\text{A}$		2,0...2,2
Силикофторид натрия	Na_2SiF_6	Порошок или водный раствор	2,0...2,5
Кремний, ферросилиций, силикокальций	Si , Fe-Si , Si-Ca	Порошок	2,0...2,2

На рис. 2.5 приведена прочность смесей сразу после продувки CO_2 (с различной продолжительностью). В одном случае используется обычное низкомодульное жидкое стекло (кривая 1), в другом – современное модифицированное жидкостекольное связующее Siltek-2000, поставляемое фирмой Foseco (Англия) (кривая 2), причем расход последнего составляет всего 3,5 мас. ч. на 100 мас. ч. песка.

Основные тенденции развития CO_2 -процесса:

использование модифицированных ЖС-связующих с массовой долей в смеси 3...4, %, обеспечивающих стабильное сохранение повышенной прочности (см. рис. 2.5) стержней и форм при их длительной выдержке в условиях высокой относительной влажности воздуха;

сокращение времени продувки CO_2 , подача CO_2 в виде газовой смеси (до 1:10), импульсный способ продувки;

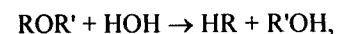
нагрев воздушно-углекислотной смеси (с содержанием CO_2 0,5...7,0 %) до температуры 80...320 °С с созданием ее принудительной

фильтрации через полу-форму в результате разрежения со стороны контрлада порядка 5...50 кПа.

Жидкие отвердители сложноэфирного типа – прозрачные маловязкие жидкости от бесцветных до желтого цвета, иногда интенсивно окрашенные специальными красителями, плотностью 1,08...1,15 г/см³, с характерным эфирным запахом. Реакция отверждения ЖС включает стадии:

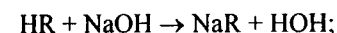
диффузии сложноэфирного отвердителя (СЭО), ограниченно растворимого в ЖС, в микрообъемы ЖС;

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):



повышение МЖС $\left(\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}} \cdot 1,032 \right)$ в результате связывания Na_2O

(NaOH), вследствие чего имеют место дестабилизация ЖС и его отверждение в виде высокомодульного ($M > 4$) силиката натрия.

Различная активность отвердителей данного типа связана, главным образом, с различной скоростью протекания первой стадии их взаимодействия с ЖС: чем менее растворим эфирный отвердитель в водно-щелочной среде, тем с меньшей скоростью происходит его диффузия в микрообъемы ЖС.

В табл. 2.6 приведены характеристики сложных эфиров, используемых в составах СЭО.

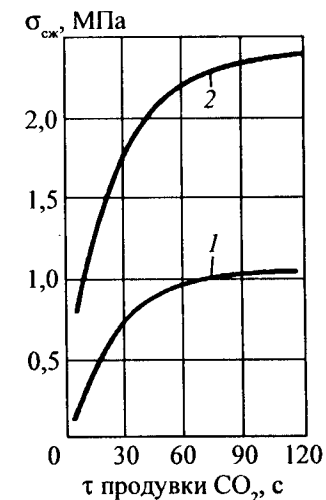


Рис. 2.5. Прочность смесей по CO_2 -процессу при различной продолжительности продувки CO_2 , с:

1 – смесь с 5,5 мас. ч. жидкого стекла ($M = 2,2$; $\rho = 1,45$ г/см³);
2 – смесь с 3,5 мас. ч. модифицированного жидкостекольного связующего Siltek-2000 (Foseco, Англия)

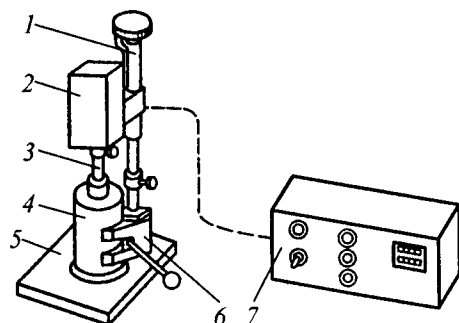


Рис. 2.6. Схема прибора LCZ для определения активности отвердителей по времени гелеобразования ЖС:
 1 – штатив; 2 – привод;
 3 – смешивающий вал;
 4 – химический стакан;
 5 – основание; 6 – зажим;
 7 – блок управления с реле времени

Активность СЭО определяют по времени начала гелеобразования при перемешивании в химическом стаканчике 50 г ЖС ($M = 2,45$; $\rho = 1,45 \text{ г/см}^3$) с 6 г отвердителя. Для определения служит прибор LCZ из комплекта лабораторных приборов фирмы MULTISERW (прежнее название Wadap), Польша (рис. 2.6).

2.6. Сложные эфиры в составах СЭО для ЖС

Сложный эфир	Качественная характеристика по скорости взаимодействия с ЖС	Зарубежный аналог, в состав которого входит данный эфир
Этиленгликоль-моноацетат (ЭМА)	Очень быстрого действия (1 мин)	Серия Flodur (Польша)
Этиленгликоль-диацетат (ЭДА)	Медленного действия (45 мин)	Серия Flodur (Польша), Carset 555R (Англия), Carset 600 (Англия)
1,3-Глицерин-диацетат (1,3-Диацетин)	Быстрого действия (3,5...4 мин)	Серия Carset 500 (Англия), серия Esterol (Чехословакия), серия Gisacodur (Германия)
Глицеринтриацетат (Триацетин)	Очень медленного действия (90 мин)	
Пропиленкарбонат	Быстрого действия (4...6 мин)	Veloset (Англия)

С образованием геля возрастает сопротивление на смешивающем валу прибора, вал останавливается, время с начала перемешивания до остановки вала автоматически фиксируется на приборной шкале.

При производстве серий СЭО на основе приведенных в табл. 2.6 индивидуальных эфиров совмещают в требуемых пропорциях реагенты медленного (триацетин, ЭДА) и быстрого (1,3-диацетин, ЭМА, пропиленкарбонат) действия, получая СЭО с различной активностью и соответственно ХТС с различной живучестью (рис. 2.7). Другой способ получения серии СЭО заключается в активации реагента медленного действия добавками гликолей или глицерина. Некоторые из промышленно выпускаемых за рубежом серий СЭО указаны в табл. 2.6.

В России с 1991 г. освоено промышленное производство отвердителей различной активности (марок 1Б, 2СБ, 3СМ, 4М, 5М) на основе ацетатов этиленгликоля. В ограниченных объемах производился также пропиленкарбонат (перечислены разработки ЦНИИТМАШ).

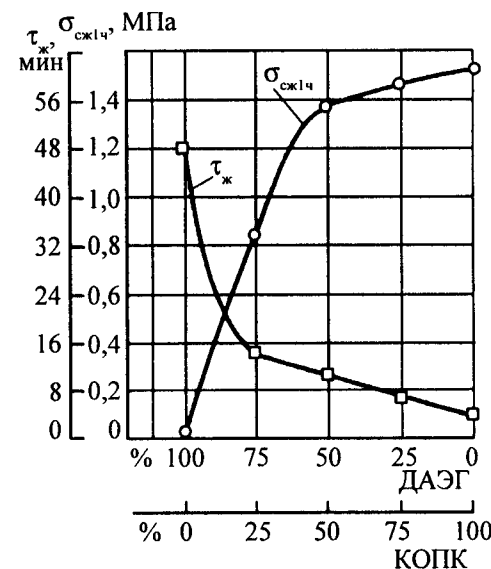


Рис. 2.7. Принцип изменения активности отвердителя путем сочетания реагентов быстрого и медленного действия (0,4 мас. ч. отвердителя на 3,5 мас. ч. ЖС; $M = 2,45$; $\rho = 1,45 \text{ г/см}^3$; $\tau_{ж}$ – живучесть, мин; $\sigma_{сж1ч}$ – прочность на сжатие через 1 ч твердения, МПа); отвердитель: диацетат этиленгликоля, реактив (ДАЭГ) + кубовые остатки при производстве пропиленкарбоната (КОПК)

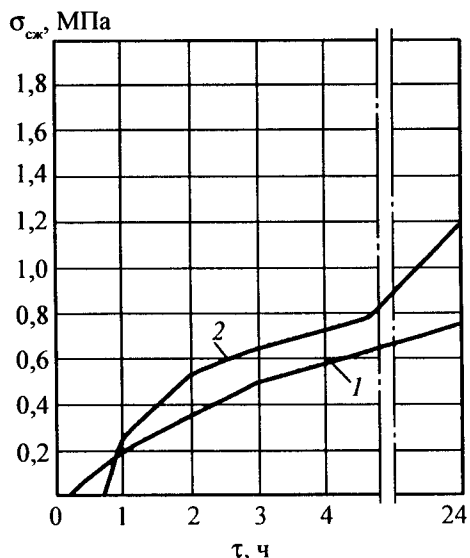


Рис. 2.8. Кинетика отверждения жидкостекляных смесей при использовании порошкообразных отвердителей

Расход СЭО составляет обычно 10...12 % массы ЖС; в зависимости от содержания ЖС в составе ХТС определяется и расход СЭО на 1 т смеси. Жидкие СЭО обеспечивают существенные технологические преимущества по сравнению с порошковыми отвердителями (удобство хранения, транспортирования и дозирования, уменьшение расхода ЖС, повышение физико-механических показателей форм и т.д.).

Отвердителями на основе двухкальциевых силикатов (C_2S) 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.

Отвердители на основе C_2S используют в составах ЖСС для изготовления форм и стержней и в составах ПСС для изготовления форм.

В литейном производстве наибольшее распространение получил ФХШ (поставщики – Челябинский электрометаллургический комбинат, Серовский ферросплавный завод). Минералогический состав ФХШ, мас. доля, %: $\gamma - C_2S - 65$, $\beta - C_2S - 5$, шпинели – 20...25.

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

На рис. 2.8 показано изменение прочности во времени для типичных составов ЖСС (кривая 1) и ПСС (кривая 2) при использовании отвердителя ФХШ.

Поставляемый ФХШ должен удовлетворять следующим требованиям: массовая доля $CaO \geq 48\%$; влажность $\leq 1,5\%$; удельная поверхность $\geq 1800...2000 \text{ см}^2/\text{г}$. Для освобождения от посторонних примесей (корольков металла, шлаковых кусков) ФХШ должен быть просеян на заводе-потребителе через сито с размером ячейки $\leq 0,5 \text{ мм}$. Транспортирование и хранение ФХШ должны исключать возможность его увлажнения.

Активность ФХШ определяют с помощью прибора Вика* с иглой диаметром 1,1 мм. Состав технологической пробы на активность: ЖС + ФХШ = 1 : 1 (по массе). Тщательно смешанную пробу помещают в кольцо прибора, погружая в нее с интервалом 3...5 мин иглу прибора. Концу затвердевания соответствует время, когда игла погружается в затвердевшую пробу на 1...2 мм. Оценка ФХШ по активности:

Время твердения пробы, мин ... ≤ 30 $> 30 \dots \leq 80$ > 80

Оценка активности ФХШ Повышенная Средняя Пониженная

Ниже кратко рассмотрены прочие отвердители.

В роли жидких отвердителей ЖС могут выступать *тетраэтоксисиланы* и *этилсиликаты* при условии использования минимальных доз катализаторов аминного типа, ускоряющих гидролиз силоксанов в щелочной среде с выделением кремнекислоты. При этом происходит повышение M ЖС, его дестабилизация и весьма эффективное отверждение. Недостаток описываемого варианта связан с резким запахом растворяющей среды силоксанов, напоминающим запах составных растворителей (типа 646), а также с токсичностью аминного катализатора.

Портландцементы содержат $\geq 50\%$ алита – $3CaO \cdot SiO_2$ (C_3S), вызывающего чрезмерно быстрое схватывание ЖС с $M = 2,6...2,9$, однако они могут использоваться как отвердители при уменьшении M до 2,0...2,2. В частности, известен опыт их применения в этом качестве в одном из крупных литейных цехов Восточной Германии.

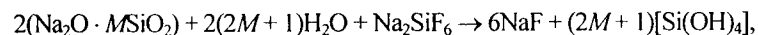
* Прибор «Игла Вика» заимствован из практики стройматериалов, где применяется для определения сроков схватывания цементных растворов.

Описана возможность использования в качестве отвердителя ЖС *гипс-ангидрита*. Гипс-ангидрит промышленно не производится, но может быть получен из строительного гипса путем термической обработки последнего при 600...700 °С. Так же, как и портландцемент, не имея принципиальных преимуществ по сравнению с C_2S -отвердителями, гипс-ангидрит не нашел практического применения как самостоятельный отвердитель.

Материалы с массовой долей *трехкальциевого алюмината* (C_3A) свыше 50 % способны отверждать ЖС. Однако глиноземистые и высокоглиноземистые цементы малодоступны, а промышленный выпуск C_3A -материалов из доступных побочных продуктов переработки глиноземсодержащего сырья не налажен.

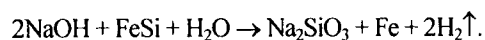
Во всех описанных вариантах применения материалов на основе C_2S , C_3S , C_3A первой стадией отверждения ЖС является гидратация материала и его гидролиз с выделением $Ca(OH)_2$; последняя активно взаимодействует с ЖС с образованием смешанных кальций-натриевых силикатов сложного состава.

Силикофторид натрия (Na_2SiF_6) используется как отвердитель ЖС в составах кислотоупорных цементов и бетонов. Их взаимодействие протекает по схеме:



т.е. имеет место разложение ЖС с выделением кремнекислоты в качестве структурообразующей фазы. Рекомендации по применению порошка Na_2SiF_6 в составах жидкостекольных самотвердеющих смесей (25 % массы ЖС) практического применения в литейном производстве не нашли не только по причине недостаточной доступности этого материала, но и ввиду выделения при высокотемпературном нагреве токсичной газовой фазы SiF_4 . Это же обстоятельство ограничивает возможность применения разбавленного (8%-ного) водного раствора кремнефтористоводородной кислоты H_2SiF_6 – отхода при производстве трифторида алюминия, рекомендованного в качестве жидкого отвердителя в составах ЖСС.

Молотый ферросилиций (ГОСТ 1415–93) предложен в качестве отвердителя жидкостекольных смесей в Японии (Нишияма, или N-процесс). $FeSi$ активно взаимодействует со щелочью ЖС:



Экзотермичность реакции способствует дегидратации и твердению ЖС. Реакция идет тем интенсивнее, чем выше щелочность ЖС, т.е. чем ниже его M ; обычно M выбирается равным 2,0...2,2. Выделение водорода, создающее взрывоопасность, может быть снижено путем введения в смесь окислителя, например перманганата калия. Процесс не получил широкого распространения ввиду высокой остаточной прочности смесей.

2.2.2. Кислые металлофосфатные связки и материалы, их образующие

Фосфатные связующие используют в составах ХТС и смесей теплового отверждения.

Холоднотвердеющие фосфатные связующие – гетерогенная система, состоящая, как минимум, из двух 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.

Фосфатные связующие теплового отверждения представляют собой водный раствор кислого ортофосфата (одного или нескольких) или систему из ортофосфорной кислоты и оксида или гидроксида с нейтральными или кислыми свойствами.

В любом случае продуктами кислотно-основного взаимодействия являются гидраты замещенных ортофосфатов общей формулы $[(Me_2O_m)_x(P_2O_5)_y(H_2O)_z]_n$, образующие неорганический полимер, который обладает собственной прочностью и адгезией к наполнителю в затвердевшем состоянии.

Фосфатные связующие характеризуются мольным или массовым соотношением P_2O_5/Me_2O_m или Me_2O_m/P_2O_5 в сочетании с показателем общей концентрации растворенных веществ (или содержанием воды). Потенциальное число связующих систем фосфатного типа велико, однако их практическое применение в литейном производстве ограничено сравнительно узкой группой технически доступных материалов, перечень которых приведен ниже.

Ортофосфорная кислота (H_3PO_4) термическая I и II сорта (ГОСТ 10678) – бесцветная прозрачная жидкость $\rho = 1,56...1,57$ г/см³ с концентрацией раствора 74–75 мас. доля, %, содержание примесей $\leq 0,4$ мас. доля, %. Не рекомендуется использование экстракционной H_3PO_4 в связи с примесями в ней карбоната кальция.

Алюмохромфосфатная связка (АХФС). Химическая формула $Cr_nAl_{(4-n)}(H_2PO_4)_2$, где $n = 1, \dots, 3$. Имеются две марки АХФС со следующими показателями свойств:

Цвет	Темно-зеленый	
Мас. доля, %:		
Cr_2O_3	3,7...4,5	3,5...4,5
Al_2O_3	8...10	6,5...9,0
P_2O_5	36...39	35...39
SO_4 -ион	$\leq 0,5$	-
формальдегид (как восстановитель, исключающий присутствие токсичного иона Cr^{6+})	0,2	-
Потери при прокаливании, мас. доля, %	47...55	-
Плотность, $г/см^3$	1,55...1,65	1,60...1,75

Алюмофосфатная связка (АФС). Химическая формула $Al_x(H_{3-x}PO_4)_3$, где $x = 1 \dots 3$. Продукт взаимодействия глиноземистых материалов (преимущественно технического гидроксида алюминия) с H_3PO_4 . Как правило, алюмофосфатные растворы имеют массовое соотношение $P_2O_5/Al_2O_3 = 3 \dots 4$, что отвечает молярному составу $Al_2O_3 \cdot (2,5 \dots 3,0) P_2O_5 \cdot nH_2O$. Такие связующие готовят растворением $Al(OH)_3$ в 65%-ной H_3PO_4 при температуре кипения реакционной массы. Готовый продукт представляет собой прозрачную, вязкую и клейкую жидкость – концентрированный водный раствор фосфата алюминия.

Недостатком АФС является необратимое образование осадка при хранении. Устойчивость раствора АФС повышается при модифицировании борным ангидридом.

Алюмоборфосфатный концентрат (АБФК) представляет собой вязкую жидкость без механических включений плотностью 1,5...1,7 $г/см^3$, $pH \geq 0,1$, массовые доли, %: Al_2O_3 8...9; P_2O_5 36...39; B_2O_3 1,3...2,0.

В качестве порошковой составляющей в холоднотвердеющих фосфатных системах практическое применение находят оксиды железа и магния. В табл. 2.7 приведен перечень материалов на основе оксидов железа, преимущественно отходов производства, и указан их химический состав.

2.7. Материалы на основе оксидов железа для феррифосфатных связующих систем

Технические материалы на основе оксидов Fe	Химический состав, мас. доля, %								Примечания	
	Fe_2O_3	FeO	$Fe_2O_3 + FeO$	Fe	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3		C
Железородный концентрат (ЖРК) молотый	57...75	20...29	86...95	-	-	-	1,5...10,0	-	-	Размер зерна 0,020...0,074 мм. Мас. доля Fe 58,0...68,5 %
Железная окалина (прокатная, кузнечная)	40...50	45...55	90...97	-	-	-	-	-	-	Мас. доля Fe 66...71 %. Требуется обезмасливание путем термообработки и домола до $S_{уд} = 1000 \dots 1500 \text{ см}^2/г$
Порошок магнитный черный технический	92...100	0...8	До 100	-	-	-	-	-	-	-
Крокус – отход анилино-красочной промышленности	80...90	10...20	До 100	-	-	-	-	-	-	-
Трифолин – продукт переработки отходов анилинокрасочной промышленности	62...75	25...38	До 100	-	-	-	-	-	-	Порошок с о фракцией (мас. доля 40...60 %), проходящей через сито 005. Назначение – протравка семян

Технические материалы на основе оксидов Fe	Химический состав, мас. доля, %								Примечания	
	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃ + +FeO	Fe	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃		C
Металлургическая пыль – продукт обеспыливания дымовых газов от плавильных печей	47...86	2...15	60...90	–	1,5... 8,0	1,0...15	5...10	1...13	0,3... 2,0	Может содержать также 3...15 % MnO
Ваграночная гарь – продукт мокрой очистки ваграночных газов	–	–	30...42	2...12	8...12	8...12	12...18	–	16...20 (кокс)	Влагосодержание 6...8 % (мас.)
Пыль обдирки отливок из черных сплавов	–	–	54...86	–	До 0,1	До 2	2...15	12...28	До 3	–
Мельплавильные шлаки цветной металлургии	3,5...7,0	30... 42,5	37...46	–	2...5	1...14	34,0... 42,5	6,5... 8,5	–	Мас. доля сульфидной серы 0,6...1,6 %

Среди прочих материалов могут быть названы также железные порошки, промышленно изготавливаемые для специальных целей, а также некоторые отходы (колчеданный огарок, сепарированные отходы обработки отливок из черных сплавов в дробеметных камерах и др.).

Лучшие результаты обеспечивает применение крокуса, трифолина, ЖРК и окалины; однако последняя требует трудоемкой подготовки (сбор, термообработка с целью обезмасливания, домол, классификация). Железофосфатные связующие системы рекомендуются для изготовления стержней и форм чугуновых отливок.

Материалы на основе оксида магния (MgO) образуют в порядке убывания своей химической активности при взаимодействии с H₃PO₄ следующий ряд: металлургический магнезит, плавильный магнезит, магнезитохромит, хромомагнезит.

Активность оксидных порошков зависит от содержания MgO и степени его пассивации, удельной поверхности порошка и концентрации H₃PO₄.

Металлургический магнезит – продукт обжига природного или каустического магнезита при 1500 °С. Однако ввиду чрезмерно высокой активности при взаимодействии с H₃PO₄ он требует пассивации путем дополнительной термообработки (900 °С) или химической обработки при домоле. Возможна также частичная нейтрализация H₃PO₄ путем предварительного растворения в ней Al₂O₃, CuO, ZnO или мочевины. Предпочтительно использовать H₃PO₄ с концентрацией 60...70 % и более. Фирма Ashland (США) рекомендует вместо H₃PO₄ использовать в паре с MgO водный раствор алюмофосфата, модифицированного В₂O₃.

Магнезитохромит и хромомагнезит содержат меньше MgO, вследствие чего расход связующей композиции в формовочной смеси повышен до 15 % массы песка.

Активность композиции MgO + H₃PO₄ может быть определена по технологической пробе путем затворения в 10 г H₃PO₄ плотностью 1,24 г/см³ при перемешивании 10 г MgO и отсчету времени до момента схватывания массы, который фиксируется визуально.

Продуктом твердения системы MgO + H₃PO₄ является гидратированный фосфат магния MgHPO₄·3H₂O.

2.8. Фосфатные связующие системы, используемые в литейном производстве

Компоненты фосфатных связующих систем			Примечания
Фосфатный компонент	Оксидный компонент		
H_3PO_4 или кислый ортофосфат	Расход, мас. ч. на 100 мас. ч. песка	Материалы на основе оксидов Fe или Mg	Расход, % (мас.), от H_3PO_4 или ортофосфата
43...48%-ная H_3PO_4	7,5...9,5	Обезжиренная Fe-окалина ($S_{уд} = 1000...1500 \text{ см}^2/\text{г}$)	69...75 Для повышения живучести смеси и исключения разупрочнения форм и стержней в 100 мас. ч. H_3PO_4 вводят 0,3...0,4 мас. ч. лимоннокисло-го аммония
H_3PO_4 или АХФС	2...4	Fe-руда и ее концентраты, Fe-окалина, пыль плавильных печей, пыль или шламы от обдирки отливок, крокус, Fe-порошок	50...150
H_3PO_4	3,5...10 3,5...5,0	Трифолин или металлургическая (бегхаузная) пыль	110...130 85...100
50...70%-ная H_3PO_4	4...5	Молотый хромомagneзит	200 $S_{уд}$ хромомagneзита до 2000 $\text{см}^2/\text{г}$; мас. доля MgO 55...65, %; H_3PO_4 пассивируют добавкой мочевины

Продолжение табл. 2.8

Компоненты фосфатных связующих систем			Примечания
Фосфатный компонент	Оксидный компонент		
H_3PO_4 или кислый ортофосфат	Расход, мас. ч. на 100 мас. ч. песка	Материалы на основе оксидов Fe или Mg	Расход, % (мас.), от H_3PO_4 или ортофосфата
60...75%-ная H_3PO_4	3...4	Металлургический магнезит С $S_{уд} = 3600...5400 \text{ см}^2/\text{г}$	110...115 Жидкая композиция содержит 94 % (мас.) H_3PO_4 (60%-ной) и 6 % (мас.) лимонной кислоты или отхода при ее производстве
АФС, модифицированная B_2O_3	2,0...2,2 5...6	Плавленый магнезит Магнезитохромит	60 120
АХФС*	3,5	MgO	50...100 Рекомендация фирмы Ashland (США)
АХФС+глицерин*	(2,0...2,3) + (0,5...1,0)	-	-
АХФС*	3...6	Зола - унос ГЭЦ	35...65 250 °С, 15 мин
H_3PO_4 *	8,5...10,5	Боксит молотый	250...300

* Тепловое отверждение.

Плавленный магнезит содержит до 95 % (мас.) MgO, температура плавления около 2000 °С. Порошок плавленого магнезита выпускается марок ППМВИ-96, ППМВИ-95, ППМОИ-95, ППМОИ-93. В аналогичных целях возможно использовать продукт тонкого помола плавленого кускового магнезита (периклаза) марок МПК-95 и МПК-93.

Металлургический магнезит (порошок) имеет состав, мас. доля, %: MgO 85...95; CaO 2,5...5; SiO₂ 2...5; ППП* – не более 0,6 %; максимальный размер зерен 3...10 мм. Могут использоваться следующие технические продукты:

порошок магнезитовый (периклазовый) для высокотемпературного мертеля марки ПММ-1;

порошок магнезитовый для производства сводовых магнезитохромитовых изделий марки МСВ;

порошок магнезитовый электропечной марки МПЭ;

порошок магнезитовый (периклазовый) обмасленный заправочный марки ПМОЗ.

Металлургические порошки являются крупногранулированными материалами и требуют домола до $S_{уд} = 3000...4000 \text{ см}^2/\text{г}$.

В качестве магнезитохромита и хромомагнезита используются продукты помола до $S_{уд} \geq 2000 \text{ см}^2/\text{г}$ отработавших огнеупорных изделий. К этой же группе материалов относятся порошки магнезитохромитовые и хромомагнезитовые для торкретирования стен и откосов сталеплавильных печей марок ПМХТ и ПХМТ, а также порошок хромитопериклазовый для литейных форм марки ПХПЛФ.

Магнийфосфатные связующие системы рекомендуются для изготовления стержней и форм преимущественно стальных, в том числе крупных стальных отливок. Большой вклад в их изучение и внедрение внесли ЦНИИТМАШ, ГипроНИИцемент (г. Санкт-Петербург) и ЦЗЛ Ижорского завода.

В табл. 2.8 приведены примеры практического использования фосфатных систем в литейном производстве.

Примеры реализации феррифосфатных связующих систем приведены на рис. 2.9.

* ППП – потери при прокаливании.

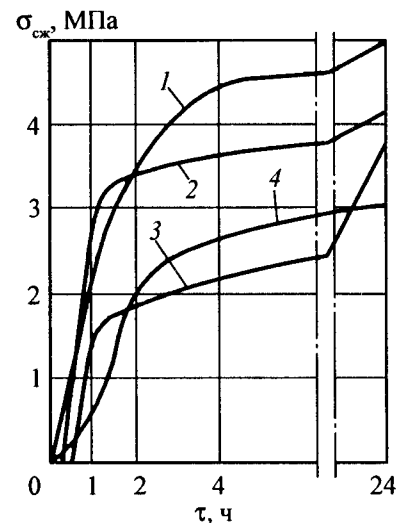


Рис. 2.9. Примеры самотвердеющих смесей с различными системами феррифосфатных связующих:
 1 – крюкус (мас. доля 9,6 %) + 60%-ная H₃PO₄ (мас. доля 6,4 %) + кварцевый песок (остальное); 2 – трифолин (мас. доля 7 %) + 60%-ная H₂PO₄ (мас. доля 6 %) + кварцевый песок (остальное); 3 – трифолин (мас. доля 4,5 %) + 60%-ная H₃PO₄ (мас. доля 3,5 %) + кварцевый песок (остальное); 4 – окалина железная обезмасляная и домолотая до $S_{уд} \geq 2000 \text{ см}^2/\text{г}$ (мас. доля 2,5 %) + 60%-ная H₃PO₄ (мас. доля 4,0 %) + кварцевый песок (остальное)

На рис. 2.10 показана кинетика отверждения фосфатных смесей с различными системами магнийфосфатных связующих: 1 – состав смеси включает: порошок дисперсностью 0,08 мм, обожженный при 1100 °С в течение 1 ч, полученный с электрофильтров при производстве периклазовых порошков ПППл с массовой долей оксида магния 93,5...96,5 %; содержание порошка в смеси – 2,5 % (мас.); H₃PO₄ ($\rho = 1,526 \text{ г/см}^3$) – 5,0 % (мас.); щавелевую кислоту (предварительно растворяется в H₃PO₄) – 0,12 % (мас.); кварцевый песок – остальное; 2 – состав смеси включает: металлургический магнезит электропечной (МПЭ) с массовой долей ок-

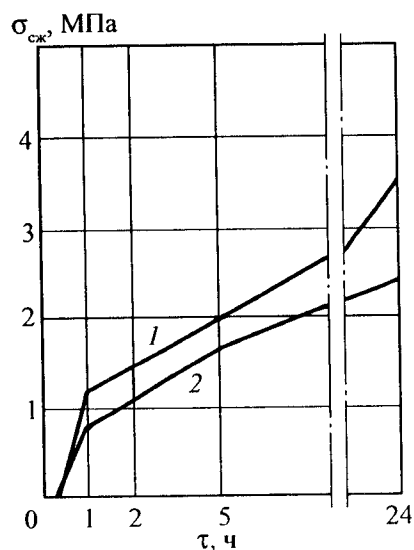


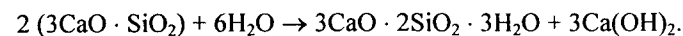
Рис. 2.10. Примеры самотвердеющих смесей с различными системами магнийфосфатных связующих

сида магния не менее 80 % и оксида кальция не более 3... 4 %, домолотый до $S_{уд} = 3600...5400 \text{ см}^2/\text{г}$; магнезита в смеси 3,5 % (мас.); жидкую композицию, состоящую из 94 % (мас.) H_3PO_4 ($\rho = 1,42 \text{ г}/\text{см}^3$) и 6 % (мас.) лимонной кислоты или отхода ее производства; жидкой композиции в смеси 4,0 % (мас.); кварцевый песок – остальное.

2.2.3. Гидратационные вяжущие (цементы, гипсы и т.п.)

Среди применяемых в литейном производстве гидратационных вяжущих наибольшее практическое значение имеют портландцементы низших и средних марок (ПЦ 300...400). Отверждение ПЦ при затворении водой связано с его постепенной гидратацией с образованием кристаллического сростка кальциевых и кальциево-алюминатных гидросиликатов. Основными материалами в составе ПЦ являются алит (C_3S –

преобладает), белит (C_2S), трехкальциевый алюминат (C_3A) и четырехкальциевый алюмоферрит (C_4AF). Гидратации основной минералогической составляющей ПЦ алита соответствует уравнение реакции



Согласно ГОСТ 10178–85 ПЦ должен удовлетворять следующим требованиям: влажность $\leq 0,5$ % (мас.); $S_{уд} > 2500 \text{ см}^2/\text{г}$, мас. доля $\text{C}_3\text{A} \geq 7$ %, глиноземный модуль

$$\text{ГМ} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \geq 1,2.$$

На практике ПЦ используют с различными ускорителями затвердевания, такими, как оксизан, патока-мелясса, водные растворы гидролизных сахаров – побочных продуктов переработки древесины на целлюлозу сульфатным методом, полиметафосфат (ГОСТ 20291–80) или триполифосфат натрия, фосфорнокислые соли натрия или кальция, хлориды кальция или алюминия, гипс строительный (ГОСТ 125–79) или высокопрочный (супергипс), или намертво обожженный (гипс-ангидрит), карбонаты щелочных металлов, алюминат натрия, и др. Расход активаторов составляет обычно 5...10 % массы ПЦ*.

Патока-мелясса крахмальная (ГОСТ 52060–2003) представляет собой побочный продукт свеклосахарного производства, содержащий водные растворы сахарозы и характеризующийся следующими показателями свойств: плотность (20 °С) $\geq 1,3 \text{ г}/\text{см}^3$; мас. доля, %: воды: ≤ 50 ; золы ≤ 10 ; сахаров ≥ 42 ; водорастворимость – полная; прочность на разрыв по технологической пробе $\geq 0,3$ МПа, признаки брожения – не допускаются. При наличии брожения (пены) в патоку следует добавить 1 % (мас.) кальцинированной технической соды, предварительно растворенной в воде в мас.совом соотношении 1:3, тщательно перемешать и прогреть.

Наряду с патокой использовалось также связующее оксизан (в настоящее время не производится) – упаренная при 105...110 °С растворимая древесная смола – продукт "мягкого" термолита древесного сырья смешанных пород. Оксизан характеризовался следующими свойствами:

* Для сахаросодержащих добавок (патока-мелясса, оксизан, гидролизные сахара и др.) расход существенно выше (40...50 % массы ПЦ).

внешний вид – жидкость темного красновато-коричневого цвета, плотность (20 °С) 1,27...1,30 г/см³, объемная доля нерастворимой смолы ≤ 9 %, массовая доля сухих веществ ≥ 65 %, прочность на разрыв в сухом состоянии по технологической пробе ≥ 0,8 МПа. Примеры ЦЖСС с оксизаном и патокой-меляссой приведены на рис. 2.11. К числу относительно доступных сахаросодержащих технических материалов относятся также водорастворимые гидролизные сахара (ВГС) – продукт полного гидролиза древесины или торфа сульфатным методом, выпускаемый в виде водного раствора с концентрацией сухих веществ до 25 %, в том числе порядка 80 % редуцирующих веществ (сахаров), однако для применения ВГС необходима их дополнительная упарка до концентрации сухих веществ 40...50 %.

Продолжительность схватывания ПЦ, в том числе и с добавками-ускорителями (хлорид кальция), определяется на приборе Вика по методике, описанной выше, водоцементное отношение в пробе выбирают в пределах 0,3...0,5.

В варианте использования ПЦ в ЖСС в состав смеси вводят также жидкие технические лигносульфонаты, которые облегчают перевод смеси в жидкоподвижное состояние и повышают конечные прочностные показатели.

К преимуществам ПЦ, определяющим целесообразность их применения прежде всего для крупных и кесонных форм, относятся дешевизна, экологическая и санитарно-гигиеническая безопасность и удовлетворительные технологические свойства, в том числе термостойкость.

Гидравлические вяжущие с повышенным содержанием трехкальциевого алюмината (C₃A) – глиноземистые (или алюминатные) и высокоглиноземистые цементы – позволяют повысить прочность и сократить сроки затвердевания песчано-цементных смесей.

В качестве связующего находит применение полуводный гипс: строительный (β -CaSO₄ · 0,5H₂O) (ГОСТ 125–79) или высокопрочный (супергипс) (γ -CaSO₄ · 0,5H₂O). При затворении водой в течение нескольких минут образуется прочный кристаллический сросток двуводного гипса (CaSO₄ · 2H₂O). При последующей термической обработке (св. 300 °С) кристаллизационная вода может быть полностью удалена.

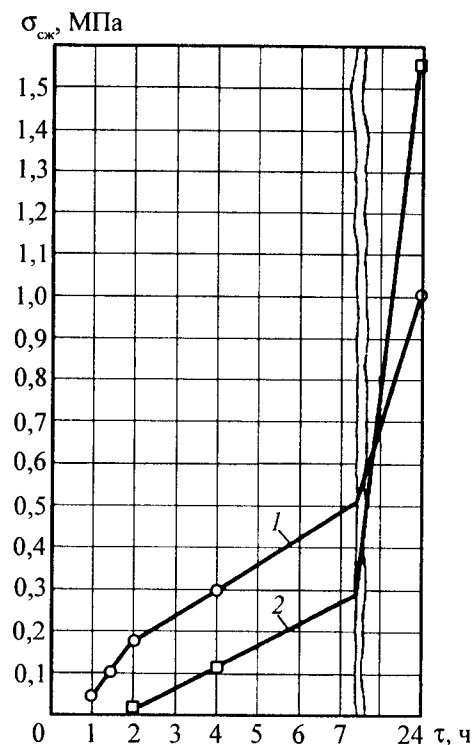


Рис. 2.11. Примеры ЖСС (из практики Ульяновского завода тяжелых и уникальных станков):

- 1 – для стержней: 90...92 мас. ч. кварцевого песка; 8...10 мас. ч. ПЦ марок 300...400; 2...4 мас. ч. оксизана; 1...1,5 мас. ч. жидкого лигносульфоната технического; 0,3 мас. ч. ПАВ (типа некаль марки НБ); 3,5 мас. ч. воды;
 2 – для крупных и кесонных форм: 90 мас. ч. кварцевого песка; 10 мас. ч. ПЦ марок 300...400; 3 мас. ч. патоки-меляссы; 0,3 мас. ч. ПАВ (некаль); 2,5 мас. ч. воды

Ввиду недостаточной термостойкости песчано-гипсовые смеси рекомендуются только для литья цветных сплавов. Известен также опыт использования полуводного гипса для изготовления литейных моделей.

Удовлетворительную прочность при отверждении и легкую выбиваемость обеспечивает связующая система "гидралюм (синтетический продукт на основе C₃A из отходов при переработке боксита) + жидкие

технические лигносульфонаты", однако для ее применения требуется промышленное производство гидралома.

Мы рассмотрели основные системы неорганических связующих и наиболее подробно среди них – жидкое стекло. Это не случайно, так как жидкое стекло сыграло очень заметную роль в развитии литейных технологий: первая научно-техническая революция в технологии изготовления стержней и форм (средних и крупных), имевшая место в конце 40-х – начале 50-х годов XX века, была связана именно с жидким стеклом, когда впервые была обеспечена возможность химического отверждения смесей в холодной оснастке (CO₂-процесс).

Свое скромное, но исторически законное место, заняли цементные связующие – в технологии изготовления особо крупных и кесонных форм.

Фосфатные связующие не получили сколько-нибудь широкого распространения на практике. Большой объем исследований ферри- и магнийфосфатных систем (в 70–90-х годах прошлого века) воплотился в их выход в сферу производства всего на двух–трех предприятиях. "Фосфатный парадокс" объясняется тем, что эта группа связующих возникла "слишком поздно" – когда в литейном производстве уже была представлена широкая группа весьма совершенных органических связующих, конкурировать с которыми было тяжело.

В целом, подводя итог разделу "неорганические связующие", мы должны констатировать: эта группа материалов постепенно уходит в прошлое – может быть, в меньшей степени в России, но, безусловно, в большей степени в технически развитом зарубежном литейном производстве.

2.2.4. Солекерамические связующие композиции

Строго говоря, солекерамика используется для изготовления стержней только в специальных способах литья, однако периодически возникающий к ней интерес дает основание к рассмотрению этих своеобразных связующих систем в рамках настоящего издания.

Исследования в области солекерамических стержней активно проводились со второй половины 60-х годов прошлого века. За рубежом много внимания этой технологии уделялось в Японии.

Солекерамика справедливо рассматривалась как альтернатива спекаемой оксидной керамике (на базе высокоплавких оксидов Al, Si, Zr и др.), применявшейся для ажурных стержней при получении точных отливок с тонкими внутренними полостями – пустотелых лопаток турбин,

клапанных плит, лопастных колес со сложными проточными каналами и т.п., в том числе и при литье под давлением в металлические формы. Проблема заключалась в сложности удаления спекаемой оксидной керамики из тонких полостей отливок, для чего применялись методы многочасовой обработки отливок в растворах или даже в расплавах щелочей или фтористых соединений. Подобные операции помимо усложнения и без того уже сложной технологии нередко приводили к ухудшению механических свойств сплава отливки ввиду водородного охрупчивания, щелочной коррозии и т.д.

Солекерамика, сохраняя все преимущества оксидной керамики, а в ряде случаев и приумножая их, обладала тем преимуществом, что тонкополостные стержни достаточно легко удалялись в водной среде (отсюда привилось название "водорастворимые стержни"). В качестве основы солекерамических композиций, как правило, рассматривались тонкодисперсные порошки хлорида натрия NaCl (при получении отливок из Al-сплавов) и алюмината натрия NaAlO₂ (для отливок из Cu- и Fe-сплавов).

Как отмечал один из наиболее авторитетных исследователей в данной области д-р техн. наук Ф.Д. Оболенцев с сотрудниками (Одесский политехнический институт), солекерамические стержни при грамотном осуществлении технологии удовлетворяют следующему комплексу требований:

высокая точность и стабильность геометрии как после обжига стержня, так и в процессе заливки формы (с учетом того, что даже небольшое коробление стержня приведет к недопустимому изменению толщины стенок отливки);

высокая прочность ажурных стержней в широком температурном интервале;

высокая термостойкость, позволяющая предотвратить локальные разрушения на поверхности стержня при термическом ударе в процессе заливки;

химическая инертность к заливаемому сплаву;

низкая шероховатость поверхности стержня (< 20 мкм).

Достижение перечисленных требований особенно важно при литье под давлением в металлические формы.

Существует два основных способа изготовления солекерамических стержней (второй способ осуществляется в свою очередь в двух вариантах): (1) – заливкой солевого шликера-расплава в нагретую металлическую оснастку; (2а) – прессованием тонкодисперсных порошков солей с последующим их диффузионным спеканием; (2б) – прессованием орга-

нических (реже водных) суспензий солевых порошков с последующей их термообработкой для удаления органики или воды и диффузионного спекания.

Способ (1) подробно описан применительно к изготовлению средних и мелких оболочковых стержней II-IV классов сложности для получаемых в кокиле отливок средней и небольшой массы из Al-сплавов.

Относительно лучшие результаты достигнуты на солевой композиции, содержащей 62 % карбоната натрия Na_2CO_3 , 38 % хлорида натрия и 1 % буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (в пересчете на безводную). При выборе состава солевой шихты исходили из условия минимальной скорости кристаллизации получаемого солевого расплава и, соответственно, минимизации усадки готового стержня при заливке в форму Al-сплава. Условию минимальной скорости кристаллизации соответствуют эвтектические солевые расплавы с содержанием карбоната натрия 59...65 %. Добавка буры служит для рафинирования расплава, связывая нежелательные примеси оксидов натрия и железа в пентаферроборат, который осаждается на дно тигля. Она же способствует повышению термостойкости композиции, но в то же время снижает прочность стержня из-за склонности соляного расплава в присутствии буры к транскристаллизации. Отмечается, что посторонние примеси в составе соляной шихты отрицательно влияют на прочность стержня, однако допустимые пределы по их содержанию не приводятся.

Шликер-расплав приготавливали в тигле из коррозионно-стойкой стали X18H10T, установленном в электропечи сопротивления (2,5 кВт) с автоматическим регулированием температуры. Точка плавления данного шликера 632 °С. Установлено, что скорость кристаллизации уменьшается при повышении температуры соляного расплава до 700...740 °С. Для снижения склонности соляного стержня к усадке (при заливке Al-сплава) шликер выдерживали в тигле при заданной температуре в течение 200...250 мин. Разливку шликера осуществляли в цилиндрический разъемный стержневой ящик с внутренним диаметром 80...90 мм, рабочая поверхность которого была натерта белым тальком и который был нагрет до 340...360 °С в печи Н-30, контролируемой автопотенциометром. После образования корочки толщиной 4...5 мм жидкий шликерный остаток сливали в тигель поворотом ящика. Полученные оболочковые стержни имели толщину стенки 2...7 мм, поверхность их была чистой, коробление и трещины отсутствовали, усадка стержня при заливке Al-сплава была небольшой (0,24...1,00 %).

Образцы для определения прочности получали заливкой соляного расплава с температурой 680 °С в подогретую чугунную оснастку. Проч-

ность при комнатной температуре составила: на изгиб 2,00...2,35 МПа, на разрыв 0,95...1,65 МПа.

Отливку с толщиной стенок 15 мм получали заливкой Al-сплава при температуре не более 660 °С, поверхность отливки была чистой, свободной от газовых раковин и прочих дефектов.

К недостаткам соляных стержней, получаемых из шликер-расплава, относятся:

отслоение смеси в острых углах стержней из-за склонности композиции к транскристаллизации, что устраняется путем окраски рабочей поверхности ящика тонким слоем насыщенного водного раствора хлорида или карбоната натрия;

незначительная податливость стержня (желательно для преодоления этого недостатка использовать Al-сплавы с содержанием в них эвтектики 12...25 %, так как в этом случае трещины в отливках при их затрудненной усадке не образуются).

Растворимость описанной стержневой массы в воде: при температуре воды 20 °С в 100 г воды растворяется 18 г безводной соляной массы. Соляная оболочка массой 190 г растворяется в горячей (80 °С) воде на 80 % за 26 мин и на 100 % за 35 мин.

Согласно другому решению, солевая шихта имела следующий состав, % мас.: Na_2SO_4 – 87,5, Li_2SO_4 – 1,5, BaSO_4 – 6,0, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 5,0. Сульфат железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ введен в шихту с целью повышения прочности стержня после термообработки и улучшения гладкости его поверхности. Шликер-расплав получали в тигле из коррозионно-стойкой стали и при температуре 950 °С заливали в металлический стержневой ящик, предварительно нагретый до 200...220 °С. Перед установкой в кокиль стержень нагревали до 350...400 °С. Прочность стержневой массы на изгиб при комнатной температуре составляла 5,40 МПа. При заливке Al-сплава расстрескивания стержней, в том числе и кольцевых, не наблюдалось. Стержни легко удалялись при их промывке в проточной воде.

Известен состав шихты для шликер-расплава, % (мас.): Na_2CO_3 – 20...80, K_2CO_3 – 20...80, Na_3PO_4 или K_3PO_4 – 5...25, CaCO_3 или BaCO_3 , или MgCO_3 – 5...25. Плавку солей проводили в графитовом тигле. Водорастворимые стержни использовали для получения в вакууме отливок из Al-сплавов. Отмечена малая усадка стержня при заливке металлом и хорошее качество поверхности отливки.

Переходя к способу (2а) (прессование сухих солевых порошков), отметим производственный опыт изготовления солевых стержней, в том числе и кольцевых, при производстве отливок из сплава АО-9-2 методом

кристаллизации металла под давлением. Солевой порошок, состоящий из NaCl, обеспечивает высокую прочность стержней, но дает усадочные трещины при прессовании. Для исключения этого недостатка, а также повышения текучести и пластичности прессуемой массы в нее вводили по 1,5 % тонкодисперсных порошков MgO и талька. Определялось влияние на прочность стержней зернового состава солевой массы, давления при ее прессовании и температуры обжига. Рекомендуемый зерновой состав солевой массы (мас. доля): 0,315 не более 3 %; 0,2 не более 50 %; 0,16 не более 20 %; 0,1 не более 10 %. При давлении 55...90 МПа происходит лишь уплотнение солевой шихты без образования прочно опрессованной массы. При повышении давления до 125 МПа прочность солевой массы на разрыв возрастала до 1,45 МПа. В условиях производства при получении солевого стержня в виде кольца давление составляло 180 МПа. При этом использовался метод пуансонно-поршневого прессования на гидравлическом прессе с усилием до 1600 кН. Рекомендуемый режим обжига стержня: 200 °С – 2 ч, 500 °С – 1 ч. После этого прочность на разрыв составила 2,45 МПа, а газотворность снизилась с 2 до 0,1 см³/г. Далее в металлическую форму устанавливали кольцевой стержень, полученный описанным способом, и нагревали рабочие элементы формы до 200...240 °С с нанесением на рабочую поверхность разделительного состава. Al-сплав заливали при температуре 630...640 °С. Кристаллизация жидкого сплава происходила под давлением 110 МПа с выдержкой в течение 35...40 с при скорости прессования 0,05 м/с. По окончании кристаллизации отливку извлекали из матрицы с помощью выталкивателя. Солевой стержень вымывали проточной водой.

Согласно некоторым источникам, размер частиц солевой массы должен быть не более 750 мкм, что достигается размолотом соли в шаровой мельнице с жидкой средой, причем жидкость не растворяет соль, не реагирует с ней химически и является неполярной (примером может служить этанол). Параметры размолоты: диаметр барабана шаровой мельницы 560 мм, частота вращения 68 мин⁻¹, продолжительность размолоты 0,5...1,0 ч. Загрузка из расчета 1 кг соли на 5 дм³ объема барабана, объем мельющих тел должен быть равен объему загружаемой соли, на 2 кг соли расходуется 1 дм³ жидкой среды. Реализуется следующая технология изготовления стержня:

перемешивание подготовленного солевого порошка с органическим связующим (например, полиэтиленгликолем с молекулярной массой 6000, полистиролом, силиконовой смолой и др.) до пастообразного состояния;

получение из пасты твердых гранул;
засыпка гранул в стержневую оснастку и формообразование прессованием;

извлечение стержня из оснастки и обжиг (4 ч при 700 °С со следующим режимом подъема температуры: 20 °/ч до 200 °С и 40 °/ч до 700 °С), в процессе которого органика выгорает, а соль частично сплавляется.

Предпочтительным соевым материалом является NaCl, возможно также использование порошков KCl или метасиликата натрия; может быть добавлено не более 10 % (мас.) порошков тугоплавких оксидов (корунда Al₂O₃, циркона ZrSiO₄, кварца и др.).

В других решениях варьируются составы исходных солевых масс, % (мас.): NaCl – 1,5...16,0, Na₂SO₄ или K₂SO₄ – 20,0...40,0, MoS₂ – 0,01...0,20, NaNO₂ – остальное. Малая добавка дисульфида молибдена MoS₂, являющегося превосходным антиадгезивом, способствует уменьшению внутреннего трения в процессе прессования солевой массы.

Известна солевая масса, включающая, % (мас.): NaNO₃ – 30...38, KNO₃ – 35...45, дистен-силлиманитовый порошок – остальное.

Водорастворимые стержни для литья под давлением предложено получать из солевой массы состава, % (мас.): NaCl или KCl (со средним размером частиц 0,075...0,100 мм) – не менее 95,0, порошок графита (кристаллического) – 0,5...2,5, порошок глинозема Al₂O₃ или стеарата магния – остальное; возможна также малая добавка пшеничной муки. Стержни из этой массы прессуют (100...400 МПа) и обжигают (200...600 °С, 30...90 мин).

В некоторых работах описана солевая композиция состава, % (мас.): Ca(NO₃)₂ или K₃PO₄ (вводятся для повышения водорастворимости) – 10...40, порошок тугоплавкого оксида (тальк, аэросил, оксид магния, глинозем, графит, оксид железа) – 0,5...5,0, NaCl – остальное.

Водорастворимые стержни для литья под давлением Al- и Si-сплавов изготавливают из шихты, содержащей 100 % (мас.) NaCl или KCl с остаточной влажностью менее 1,0 %. Давление прессования 150...400 МПа, температура прокаливания 100...300 °С.

С целью повышения прочности при спекании солевая шихта наряду с 60...90 % (мас.) NaCl может содержать 10...40 % (мас.) частично дегидратированного сульфата алюминия Al₂(SO₄)₃.

Весьма часто употребляемой добавкой в солевую шихту на основе NaCl является мелкодисперсный порошок корунда α-Al₂O₃, добавляемый к NaCl в количестве 5...15 % (мас.); давление прессования более 200 МПа, температура спекания не менее 500 °С.

Направление (2б) отличается от (2а) тем, что из солевой шихты приготавливают суспензию, которую подвергают прессованию в оснастке и обжигу. Суспензию получают путем добавления к мелкодисперсному солевому порошку сначала жирной кислоты (стеарина), затем парафина; смешивание осуществляют в горячем смесителе. Состав суспензионной массы, % (мас.): NaCl – 82, стеарин – 2, парафин – 16. Термопластичную суспензию запрессовывают в нагретый металлический ящик (давление прессования не указано). Солевые суспензии, стабилизированные стеарином, обладают хорошей текучестью и обеспечивают требуемую плотность упаковки солевой массы в нагретой (80 °С) оснастке, четкое воспроизведение контуров стержня и создают благоприятные условия для последующего процесса спекания. Для того чтобы избежать на первой стадии обжига трещин, вздутий, расслоений в стержневой массе, скорость удаления органики должна быть минимальной, поэтому режим на первой стадии обжига должен быть мягким: скорость повышения температуры не более 100 °С/ч, выдержка при 300 °С не менее 6 ч. Удовлетворительная прочность солекерамики может быть получена при температуре на второй стадии обжига, составляющей 0,8...0,9 температуры плавления солевой композиции. Окончательное спекание солекерамики происходит в весьма узком интервале температур. Например, для NaCl при температуре менее 720 °С не набирается необходимая прочность, а при более 750 °С в стержне наблюдаются микротрещины, что также снижает достигнутый уровень прочности.

При горячем прессовании и последующем спекании возможна не только поверхностная, но и объемная диффузия между частицами соли, о чем свидетельствует низкая пористость солекерамики 7...8 % (для сравнения, пористость керамики из высокоплавких оксидов составляет 28...30 %).

Дисперсность порошка NaCl должна быть 50...70 мкм.

Для снижения высокотемпературной усадки солекерамики в суспензию вводят мелкодисперсный (не более 10 мкм) порошок α -Al₂O₃. При изменении содержания этого порошка с 2 до 10 % усадка стержней уменьшается с 2 до 1 %. Однако и прочность на изгиб одновременно с этим снижается с 6,0 до 1,7...1,8 МПа. Впрочем, прочность на изгиб 1,7...1,8 МПа достаточна для противостояния термоудару при получении отливки из Al-сплава.

При использовании вместо NaCl другого солевого материала, а именно порошка алюмината натрия NaAlO₂, снижение коробления стержней с 0,8 до 0,2 мм достигается при уменьшении размеров зерен данной соли с 40 мм⁻¹ до 180 мм⁻¹.

Предложены варианты получения солевых суспензий на кремнезоле, например, следующих составов, % (мас.): NaCl – 76...84, кремнезоль – 16...24 или CaCl₂ – 4,3...5,8, кремнезоль – 20...23, NaCl – остальное до 100 %.

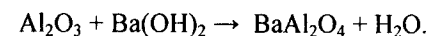
Известны солевые композиции, в которые для улучшения их формовости вводилась вода. Например, композиция включала, мас. ч.: Al₂O₃ (с размером частиц 150...200 мкм) – 100, NaAlO₂ или KAlO₂ – до 20, вода (количество не указано). Другая композиция включала, мас. доля, %: NaCl – до 93, порошок натриевого лигносульфоната – 1...6, глицерин – 0,1...1,2, вода – остальное.

Описан водный шликер, включающий порошки Al₂O₃, Na₂CO₃ или Na₂HPO₄ × 12H₂O и воду, который заливают в оснастку и сушат до удаления свободной и кристаллизационной воды.

Солевые легковымываемые композиции предлагались к применению и при производстве точных стальных отливок.

Например, 75 мас.ч. порошка плавленого Al₂O₃ (зернистостью 125 мкм) смешивали с 25 мас.ч. оксида бария BaO и 40 мас.ч. воды. Водный шликер нагревали до 90 °С и заливали в стержневую оснастку. После выдержки на воздухе в течение 12 ч стержень высушивали при 75 °С (1 ч) и далее при 300 °С (1 ч). Окончательную прокатку стержня осуществляли при сборке – вместе с цирконовой формой. Прочность стержневой массы на изгиб составляла 3,0 МПа при 20...1300 °С и 1,5 МПа при 1400...1500 °С. Температура заливки стали 1600 °С. Стержень легко удаляли из отливки путем растворения в воде.

Сходная композиция содержала Al₂O₃, Ba(OH)₂ и воду. Водный шликер заливали в оснастку и высушивали при 200 °С. Обжиг проводили при температуре не менее 900 °С для протекания химической реакции:



Образующаяся бариево-алюминатная соль легко растворяется в воде после остывания стальной отливки.

Водорастворимые стержни для литья стальных роторов электродвигателей изготавливали из солевой массы следующего состава, мас.ч.: мелкодисперсный электрокорунд или циркон – 100, K₂CO₃ – 10...50, BaCO₃ – 1...15. Отмечено, что точность выполняемых стержнями отверстий очень высокая.

Подведем некоторые итоги.

Изготовление солекерамических стержней является технологически сложным, энергоемким и экономически оправдывает себя лишь при получении тонкополостных или оболочковых стержней для литых изделий ответственного назначения, особенно получаемых методом литья под давлением.

Состав солевой композиции, разумеется, важен, но должен рассматриваться лишь как отправная точка для дальнейшей отработки с целью получения прочных стержней с минимальной термической усадкой.

При осуществлении способа заливки солевого шликера-расплава необходима отработка таких параметров, как температура перегрева и время выдержки солевого расплава в ковше при этой температуре, температура стержневой оснастки при заливке в нее расплава солевого шликера, температура металлической формы при заливке металла, состав металла (% содержания эвтектики).

При осуществлении способа прессования солепорошков с последующим обжигом важными параметрами являются тонкость помола солевой шихты, наличие или отсутствие пластификаторов и суспензирующих средств, давление прессования, температура сушки и обжига и скорость их достижения, температура металлической формы при заливке металла.

Попытки распространения солекерамики на стержни общей номенклатуры – а они предпринимались, по крайней мере, на уровне патентных решений – навряд ли будут иметь практическое воплощение, так как достигаемый эффект легкого удаления стержней водой не компенсирует чрезвычайной технологической усложненности и повышенных энергозатрат при наличии других более эффективных и простых технологий.

Важно подчеркнуть большой вклад в развитие данной технологии наших отечественных исследователей и производителей.

2.3. ОРГАНИЧЕСКИЕ СВЯЗУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ

Различают следующие органические связующие композиции по типу их отверждения:

- холодного отверждения в оснастке под действием жидких катализаторов или отвердителей;

- холодного отверждения в оснастке под действием газовых реагентов;

- отверждения в нагреваемой (горячей или теплой) оснастке;

- теплого отверждения вне оснастки (конвективная сушка, ИК-излучение и пр.).

Использование органических связующих нетрадиционных способов отверждения основаны, как правило, на физических методах воздействия на связующий материал в составе песчаной смеси: пропускания электрического тока, воздействия электромагнитных полей, микроволнового (СВЧ) излучения, ультразвука, создания бескислородной среды вследствие вытеснения воздуха инертным газом (азотом), вакуумирования и т.п. Упомянутые варианты мало реализованы на практике, поэтому здесь они не рассматриваются. Также не рассматриваются широко распространенные органические связующие для специальных способов получения точных отливок: этилсиликатные для оболочковых форм по выплавляемым моделям, пульвербакелитные для плакирования песков по Croning-процессу, лигносульфонатно-пульвербакелитные для гидромеханического способа изготовления стержней в нагреваемой оснастке и т.п.

2.3.1. Органические связующие композиции холодного отверждения под действием жидких катализаторов и отвердителей

Связующие этой группы наиболее распространены при изготовлении стержней, а также средних и крупных форм из ХТС в единичном, мелкосерийном и серийном производстве отливок и включают:

- синтетические смолы кислотного отверждения;

- двухкомпонентные связующие на основе гидроксилсодержащих олигомеров и полиизоцианатов, отверждаемые жидкими аминами;

- щелочные полифеноляты, отверждаемые жидкими сложными эфирами и лактонами;

- прочие варианты органических жидкофазных связующих систем холодного отверждения.

2.3.1.1. Синтетические смолы кислотного отверждения

Синтетические смолы кислотного отверждения являются продуктами поликонденсации формальдегида с карбамидом (мочевинной) и/или фенолом, и/или фурфуроловым спиртом и включают:

- карбамидоформальдегидные (карбамидные) смолы;

- карбамидоформальдегидофурановые (карбамидофурановые) смолы;

- карбамидофенолоформальдегидные (карбамидофенольные) смолы;

- фенолокарбамидоформальдегидные (фенолокарбамидные) смолы;

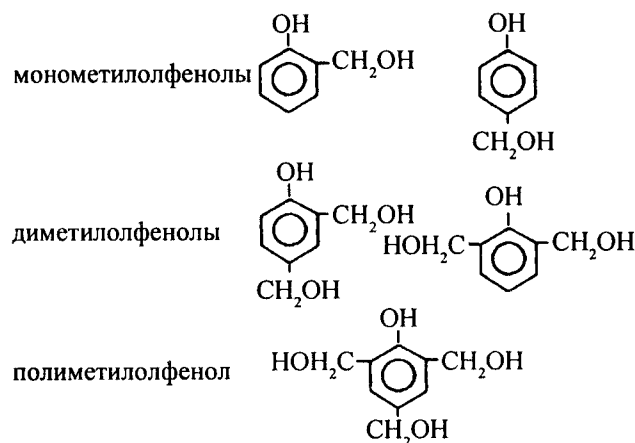
- фенолформальдегидные (фенольные) смолы;

- фенолоформальдегидофурановые (фенолофурановые) смолы.

В самостоятельную группу следует выделить полифуриловые (полифурановые) смолы, которые синтезируются автоконденсацией фурфуролового спирта.

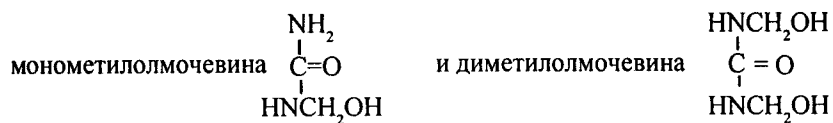
Свойства исходных мономеров при синтезе смол приведены в табл. 2.9.

В основе синтеза рассматриваемых терморезактивных смол (за исключением полифурановых) и их последующего отверждения заложены однотипные механизмы. Первая стадия синтеза включает перевод исходных мономеров (фенола, карбамида) в активную форму метилпроизводных путем взаимодействия с формальдегидом (последний – в виде 37%-ного, реже 50%-ного водного раствора – технического формалина). Так, при взаимодействии фенола с формальдегидом в щелочной среде и при молярном избытке формальдегида образуются:

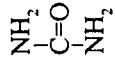
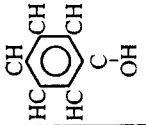
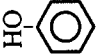


Смесью метиллфенолов являются, в частности, фенолоспирты, которые находили ранее применение как связующие теплового отверждения.

Также при взаимодействии карбамида с формальдегидом образуются:



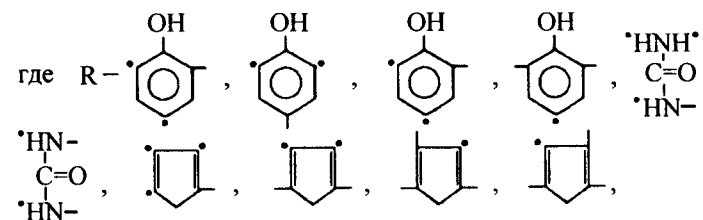
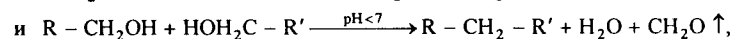
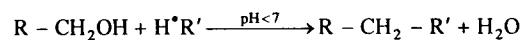
2.9. Свойства исходных мономеров при синтезе кислотно-отверждаемых смол

Наименование мономера	Химическая формула	Структурная формула		Молярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³ (20 °С)	Агрегатное состояние при 20 °С	Температура, °С		Растворимость, г, в 100 г воды
		полная	сокращенная				плавления при нормальном давлении	кипения при нормальном давлении	
Карбамид (мочевина, диамид угольной кислоты), ГОСТ 2081-92	(NH ₂) ₂ CO		-	60,05	1,335 (20 °С)	Твердое	Разлагается при температуре ≥ 130 °С на CO ₂ и NH ₃	-	104,7 (20 °С)
Фенол (гидроксибензол, карболовая кислота) синтетический технический, ГОСТ 23519-93	C ₆ H ₅ OH			94,12	1,0576 (41 °С)	Твердое	40,9	181,75	6,7 (16 °С)

Наименование мономера	Химическая формула	Структурная формула		Молярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Агрегатное состояние при 20 °С	Температура, °С		Растворимость, г в 100 г воды
		полная	сокращенная				плавления при нормальном давлении	кипения при нормальном давлении	
Фурфуро- вый спирт тех- нический, ГОСТ 28960-91	C ₅ H ₆ O ₂			98,11	1,1296 (20 °С)	Жидкое	-14,63 для ста- бильной формы	171	∞
Формальде- гид (муравь- иный альде- гид)	CH ₂ O		-	30,03	0,8153 (-20 °С)	Газ	-92	-19,2	37...50%- ный раст- вор в воде - форма- лин (со стабили- затором - метано- лом)*

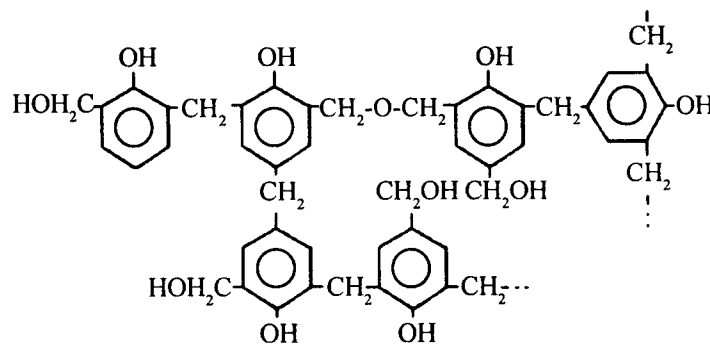
*Формалин технический (37,0 ± 0,5)%-ный с содержанием метанола 5...11 % по ГОСТ 1625-89.

Метиллолфенолы, метиллолмочевины и фурфуриловый спирт, также являющийся метиллолпроизводным фурфуrolа, могут индивидуально или совместно конденсироваться в кислой или нейтральной среде с образованием полимерных разветвленных цепочек, элементарным актом образования которых являются реакции получения метиленового (-CH₂-) мостика:

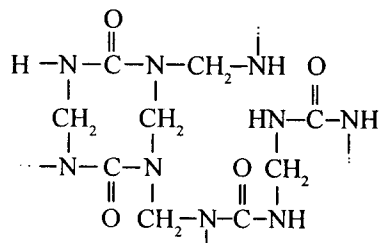


а R' - любой из приведенных выше R с реакционноспособными атомами водорода (отмечены точками), а также фенол или карбамид

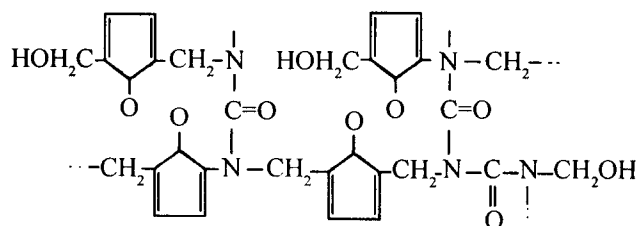
Побочным продуктом реакций являются вода и формальдегид. Многократное повторение этих реакций приводит к образованию и росту разветвленных цепочек и получению олигомерных продуктов - смол, например резольных фенолформальдегидных:



карбаминоформальдегидных:



или карбаминофурановых:



и т.п. со средней молекулярной массой 500...1000. Однотипный характер поликонденсации (образование метиленовых мостиков) для метиллолфенолов, метиллолмочевин и фурфурилового спирта обуславливает возможность их совмещения в любых соотношениях и получения "смешанных" карбаминофурановых, фенолофурановых, фенолокарбамидных, фенолокарбаминофурановых и других олигомеров.

В последней из приведенных структурных схем фурфурильный спирт является равноправным участником поликонденсации. Однако в современных способах получения фурановых смол синтез протекает несколько иначе: сначала получают фенолоформальдегидный или карбаминоформальдегидный олигомер (см. выше первую и вторую структурные схемы), доводят его до требуемого молекулярного веса, а затем вводят избыток фурфурилового спирта, используя последний как растворитель (разбавитель) для указанных олигомеров. В этих случаях фурфурильный спирт вступает в химическую реакцию с олигомером только на стадии образования трехмерной сшивки в процессе кислотного отверждения, реализуемого в ХТС.

Таким образом, уникальность фурфурилового спирта как основного и важнейшего компонента фурановых смол заключается, с одной стороны, в его способности выступать в двойной роли – участника соконденсации и растворителя (разбавителя) образующегося олигомера и, с другой

стороны (как это будет показано ниже), – в его высокой термостойкости, т.е. в способности к образованию компактного коксового скелета при высокотемпературном нагреве с минимальным выходом газообразных продуктов термодеструкции.

По мере синтеза смолы и повышения степени сшивки радикалов метиленовыми мостиками увеличивается ее вязкость и уменьшается водорастворимость. Синтез ведут до вязкости смолы, не превышающей 40...50 с (по вискозиметру ВЗ-246, диаметр сопла 4 мм, 25 °С).

При длительном хранении готовых смол процессы поликонденсации (повышения степени сшивки метиленовыми мостиками) протекают в них самопроизвольно, что приводит к росту их вязкости и потере связующей способности. Поэтому срок годности готовых смол обычно ограничен в пределах 2...6 мес. Оценка кондиционности смоляных связующих, поступающих на литейное предприятие, осуществляется в соответствии с ТУ или ГОСТ на данный продукт, включая приготовление технологических проб ХТС фиксированного состава для оценки кинетики их отверждения, т.е. изменения прочностных показателей при различном времени выдержки стандартных образцов. Одним из основных требований к связующим являются пониженная вязкость и ее стабильное сохранение при колебаниях температуры цеховой среды. В табл. 2.10 приведены показатели условной вязкости при разных температурах для смоляных литейных связующих.

Следовательно, должны быть обеспечены условия хранения и применения смол при температуре не менее 10 °С. Поскольку изменение вязкости смолы отражается на точности ее непрерывного дозирования, рекомендуется использовать термостатированные расходные баки, обеспечивающие постоянную температуру дозируемой в смеситель смолы в интервале 25...30 °С.

2.10. Условная вязкость (ВЗ-246, диаметр сопла 4 мм), с, смоляных связующих в зависимости от температуры

Температура, °С	БС-40	КФ-56С	ФФ-65	КФ-90
30	38	32	27	24
20	69	42	36	29
10	89	69	60	42
0	143	106	100	68

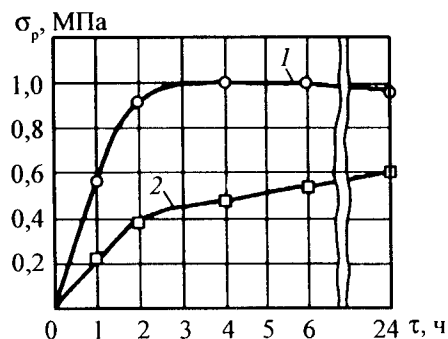


Рис. 2.12. Влияние относительной влажности воздуха W_v на кинетику отверждения ХТС состава (мас. ч.): песок 1К02Б – 100, смола КФ-65С-1,2; H_3PO_4 ($\rho = 1,57 \text{ г/см}^3$) – 1,0; кривые 1 и 2 – W_v 40 и 80 % соответственно

Катализаторами отверждения смол в составах ХТС являются ортофосфорная кислота (H_3PO_4), водные и неводные растворы ароматических сульфокислот (АСК): бензолсульфокислота (БСК), пара-толуолсульфокислота (п-ТСК), ксилолсульфокислота (КСК) и другие кислоты. H_3PO_4 или АСК выполняют функцию катализаторов отверждения, а не отвердителей, так как сами в реакцию отверждения не вступают, но оказывают решающее влияние на рН реакционной среды.

Сравнительная реакционная способность смол в присутствии кислых катализаторов может быть оценена на пластометрах различных систем по изменению во времени деформации предельного напряжения сдвига композиции "смола + катализатор".

Выделение воды как побочного продукта реакций имеет важные последствия для отверждения стержней и форм. Накопление "реакционной" воды во внутренних зонах стержня (формы) замедляет в них формирование прочности по сравнению с внешними зонами, в которых создаются условия для испарения избыточной влаги. При высокой относительной влажности воздуха ($\geq 75...80\%$) процесс испарения избыточной влаги затруднен, что приводит к наблюдаемой на практике зависимости прочности смоляных ХТС от относительной влажности воздуха (рис. 2.12).

Область применения описываемых смол для получения отливок из различных сплавов дифференцирована в зависимости от термостойкости смол. По мере прогрева отвержденной смолы сначала газифицируются

легколетучие компоненты (влага, мономеры), затем свыше $300...400\text{ }^\circ\text{C}$ начинается термическое разложение смолы (термодеструкция), сопровождающееся разрушением метиленовых связей, выделением газообразных продуктов термодеструкции и образованием коксового остатка. Состав и количество газовой фазы и соответственно величина коксового остатка зависят от скорости, длительности и температуры нагрева, состояния среды (окислительная, восстановительная и промежуточная – в атмосфере "собственных" газов), степени предварительного отверждения смолы и природы катализатора, содержания сухого вещества в смоле и т. п. Однако при прочих равных условиях можно получить сравнительные характеристики термостойкости отвержденных смол по величине их коксового остатка: чем больше коксовый остаток и чем меньше соответственно газифицируемая часть, тем выше термостойкость смолы. В табл. 2.11 приведены интервалы ориентировочных значений коксовых чисел (условия определения: отверждение смол кислотным катализатором, выдержка до полного отверждения, измельчение в порошок, прокалка в алуновом тигле под слоем графита при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 7 мин), а также показатели содержания азота в смолах.

Недостаточная термостойкость смолы ответственна за дефекты отливок типа пригара, просечек, размыва струей металла и засоров. Смолы повышенной термостойкости могут служить источником горячих трещин в стальных отливках. Азот в смоле может служить источником подкорковой газовой (ситовидной) пористости в отливках из стали и чугуна.

В табл. 2.12 приведен марочник холоднотвердеющих смол рассматриваемых классов, промышленно выпускаемых в нашей стране, а также некоторых зарубежных аналогов.

2.11. Коксовые числа и содержание азота для смоляных связующих композиций

Класс смол	Катализатор	Массовое соотношение смола/катализатор	Коксовое число, мас. доля, %	Содержание азота в смоле, мас. доля, %	Область применения по типу сплавов
Карбамидные	H_3PO_4 ($\rho = 1,30 \text{ г/см}^3$)	1/0,3	≤ 10	20...24	Цветные сплавы

Продолжение табл. 2.11

Класс смол	Катализатор	Массовое соотношение смола/катализатор	Коксовое число, мас. доля, %	Содержание азота в смоле, мас. доля, %	Область применения по типу сплавов
Карбамидофурановые с содержанием фурфуролового спирта, мас. доля, %:					
20...30	H ₃ PO ₄ (ρ = 1,57 г/см ³)	1/0,4	22,5...32,5	18...15	Цветные сплавы и серый чугун
30...40		1/0,4	32,5...40	15...12	Серый чугун
40...60		1/0,5	40...45	12...8	Серый чугун, ковкий чугун, низколегированные чугуны
60...80	H ₃ PO ₄ или БСК* или п-ТСК*	1/0,5...1	45...47	8...3	Серый, ковкий и высокопрочный чугуны, углеродистые стали
> 80	БСК* или п-ТСК*	1/0,5	До 50	3...0,5	Высокопрочный чугун и углеродистые стали
Фенольные**		1/0,4	45...52,5	0	Стали углеродистые и легированные
Фенолофурановые		1/0,4	52,5...57,5	0	
Полифурановые		1/0,4	До 60	0	Стали углеродистые и легированные, в том числе для тяжелых отливок

* Водный раствор концентрации 70...75 %.

** Фенолокарбамидные смолы занимают промежуточное положение между фенольными и карбамидными в зависимости от соотношения в них фенольной и карбамидной составляющих.

2.12. Марочник холоднотвердеющих литейных связующих – синтетических смол

Класс смол	Марка смол	ГОСТ, ТУ	Зарубежные аналоги	
			марка	фирма-изготовитель
Карбамидные	КФ-Ж	ГОСТ 14231-88	-	-
Карбамидофурановые	БС-40 КФ-65С (силанизированная)	ТУ 6-05-1750-77 ТУ 6-06-5751766-88	Серия KOOLKAT, CHEM-REZ 200, KALTHARZ CS 14/4, 14/33	Fosoco Int. Ltd. (Англия), Ashland Chemicals (США), Hüttenes-Aibertus (Германия), Furtenbach (Австрия)
Фенольные	РСФ-3010 (ОФ-1) СФЖ-3042	ТУ 6-05-1641-86 ТУ 6-05-1826-77	Серия FOSET, серия KOOLKAT, CHEM-REZ 400	Hüttenes-Aibertus (Германия), Furtenbach (Австрия)
Фенолофурановые	ФФ-65 ФФ-65С (силанизированная)	ТУ 6-05-1985-85; ТУ 6-06-5751766-88	Серия KOOLKAT, серия FUROTEC, KALTHARZ ХА 20	Fosoco (Англия), Hüttenes-Aibertus (Германия), Furtenbach (Австрия)
Карбамидофенольные	КФФ-Л	ТУ 38-10971-83	-	-
Полифурановые	ПФС	ТУ 59-02-004-62-83	ECOLOTEC CSR 9500	FOSECO, отделение в Германии (г. Боркен)

Карбамидоформальдегидные (карбамидные) связующие холодного отверждения по сравнению с другими классами смол наименее термостойки, наиболее насыщены азотом, обладают относительно низкой связующей способностью, в то же время наиболее дешевы и доступны. Область применения холоднотвердеющих карбамидных смол – стержни и формы отливок из Al- и Mg-сплавов. Применение этих смол для чугуновых отливок "в чистом виде" не рекомендуется.

К карбамидным связующим относится смола КФ-Ж. Не рекомендуется использовать смолу КФ-МТ ввиду ее низкой связующей способности и неудовлетворительной живучести ХТС. Применяются также смолы марок М-3 и ВК-1. Свойства смолы КФ-Ж приведены в табл. 2.13.

2.13. Карбамидные связующие холодного отверждения

Показатель	КФ-Ж (ГОСТ 14231-88)
Химическая природа	Продукт конденсации карбамида с формальдегидом
Внешний вид	Однородная суспензия от белого до светло-желтого цвета без посторонних включений
Массовая доля, %: сухого остатка свободного формальдегида, не более	68 ± 1 (для смолы с индексом Л) 0,9
Условная вязкость [ВЗ-246, диаметр сопла 6 мм (20 ± 0,5) °С], с	15...20 (для смолы с индексом Л)
Концентрация водородных ионов рН	7,5...8,7
Прочность, МПа, по технологической пробе	На сжатие: 1 ч 0,4...0,6; 3 ч 0,8...1,0; 24 ч 1,8...2,0
Состав технологической пробы, мас. ч.	Песок кварцевый 100; КФ-Ж 2,5...3,0; Н ₃ Р ₄ (45...50%-ная) 0,5...0,7
Срок хранения, мес	2

Карбамидные смолы водорастворимы, смешиваются с водой в любых соотношениях, не горючи.

Модифицирование КФС фурфуроловым спиртом (путем механического смешивания) переводит их в класс карбамидофурановых смол.

Катализаторами холодного отверждения КФС служат разбавленная до $\rho = 1,30...1,35 \text{ г/см}^3$ Н₃Р₄ как индивидуально, так и в варианте совмещения с борной кислотой или уротропином, водный раствор хлорного железа ($\rho = 1,35 \text{ г/см}^3$), алюмохромфосфатная связка (АХФС), подкисленная Н₃Р₄ в массовом соотношении (5...9) : 1.

Ввиду недостаточной связующей способности расход смолы в составах ХТС нередко составляет до 3,5...4,0 мас. ч. на 100 мас. ч. кварцевого песка, что неблагоприятно отражается на газотворности смеси.

Карбамидоформальдегидофурановые (карбамидофурановые) связующие по объему применения в литейном производстве значительно опережают прочие смолы кислотного отверждения, что связано с их высокой технологичностью, высоким качеством стержней, форм и отливок и возможностью удовлетворительного решения экологических вопросов.

В зависимости от содержания в смоле фурфуролового спирта подразделяются на смолы "низшей" (20...40 % фурфуролового спирта), "средней" (40...70%) и "высшей" (≥ 70 %) категорий. Чем выше содержание фурфуролового спирта и категория смолы, тем выше ее связующая способность и термостойкость (рис. 2.13) и тем меньшее количество ее может быть введено в ХТС. Смолы средней и высшей категорий могут быть силанизированы (модифицированы микродобавками силанов), что обеспечивает дальнейшее упрочнение ХТС, снижение расхода смолы до 1,0...1,2 мас. ч. на 100 мас. ч. песка и менее (рис. 2.13, а) и улучшение санитарно-гигиенических показателей ХТС. Повышению категорийности смол данного класса соответствует снижение в смоле валового содержания азота (рис. 2.13, б) и расширение области возможного применения по номенклатуре сплавов (см. табл. 2.11), однако одновременно с этим существенно возрастает стоимость смолы.

В табл. 2.14 приведены характеристики карбамидофурановых смол. В том случае, когда смола БС-40 не обеспечивает качество отливок, следует воспользоваться более термостойкой и низкоазотистой смолой КФ-65С. Для ответственных отливок применяют более термостойкие и низкоазотистые смолы (фенолофурановые и фенолоформальдегидные). При двухслойном нанесении водных красок возможно применение смолы КФ-65С для получения качественных стальных отливок массой до 1 т и при средней толщине стенок не более 40 мм.



Рис. 2.13. Связующая способность (а), коксовое число и азотсодержание (б) карбамидофурановых смол в зависимости от содержания в них фурфурилового спирта:

а: 1, 2 – σ_p , МПа, через 1 и 4 ч [1,8 % смолы в ХТС, катализатор H_3PO_4 ,

$\rho = 1,57 \text{ г/см}^3$ (30, 40, 60 % фурфурилового спирта) и $\rho = 1,71 \text{ г/см}^3$ (80 и 90 % фурфурилового спирта)]; 3 и 4 – то же [1,2 % силанизированной смолы в ХТС, катализатор H_3PO_4 , $\rho = 1,57 \text{ г/см}^3$ (60 % фурфурилового спирта) и $\rho = 1,71 \text{ г/см}^3$ (80 и 90 % фурфурилового спирта)]; б: 1 – коксовое число отвержденных смол [катализатор H_3PO_4 , $\rho = 1,57 \text{ г/см}^3$ (30, 40, 60 % фурфурилового спирта) и БСК $\rho = 1,27 \text{ г/см}^3$ (80 и 90 % фурфурилового спирта)]; 2 – содержание азота в смоле

К преимуществам смол с содержанием фурфурилового спирта 30...65 % относится возможность их отверждения с помощью технической H_3PO_4 ($\rho = 1,56...1,59 \text{ г/см}^3$) и регулирования расходом кислоты скорости отверждения в широких пределах (от 5...6 до 35...40 мин). Для смол более высокой категорийности катализаторами отверждения служат H_3PO_4 повышенной плотности (1,70...1,72 г/см^3 – реактив) или водные растворы ароматических сульфокислот (БСК, п-ТСК) с концентрацией $\geq 60 \%$.

2.14. Карбамидофурановые холоднотвердеющие связующие

Показатель	БС-40 (ТУ 6-05-1750-77)	КФ-65С (ТУ 6-06-5751766-88)	Коолкат 764R ("Фосико", Англия)
Химическая природа	Продукт трехстадийной поликонденсации карбамида, формальдегида и фурфурилового спирта	Силанизированный продукт модифицирования фурфуроловым спиртом карбамидоформальдегидного олигомера	Продукт конденсации карбамида и формальдегида, модифицированный фурфуроловым спиртом
Внешний вид	Жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета. Допускается присутствие взвеси и осадка	Подвижная жидкость от светло- до темно-коричневого цвета	Подвижная жидкость желтого цвета
Мас. доля, %:			
сухого остатка	65...73	—	—
свободного формальдегида, не более азота, не более	1,7	1,0	1,0
фурфурилового спирта	12,0	8,0	11,0
Плотность (20 °С), г/см^3	38...39	60...65	Около 40
Условная вязкость [ВЗ-246, (20 ± 1)°С, диаметр сопла 4 мм], с	1,22...1,24	1,22	1,21 (25 °С)
Концентрация водородных ионов pH	20...37	≤ 30	35 (25 °С)
Прочность на растяжение, МПа, по технологической пробе	6,5...8,4	$\geq 8,5$	1 ч 0,2...0,4 24 ч 1,0...1,2
Состав технологической пробы, масс. ч	1 ч 0,15...0,20	1 ч $\geq 0,3$	Песок ИК016А-100; смола 1,6...1,8; H_3PO_4 ($\rho = 1,56...1,57 \text{ г/см}^3$) 0,6...1,0
Горючесть	Горит при внесении в открытое пламя		
Температура, °С: воспламенения	—	104	—
самовоспламенения	409	—	—
Срок хранения, мес.	3	4	9 (20 °С)
Растворимость в воде	Растворима	Ограниченно растворима	Растворима

Смолы склонны к расслоению при хранении. В связи с этим баки и цистерны для приема и хранения смол, а также промежуточные емкости для подачи смолы к смесителям непрерывного действия должны быть обеспечены системами автоциркуляции или активного барботажа. При отборе проб смол из бочек для проведения анализов и лабораторных испытаний необходимо привести содержимое бочки в гомогенное состояние.

Фенолоформальдегидофурановые (фенолофурановые) смолы применяют для стержней и форм стальных и ответственных чугунных (СЧ, КЧ, ВЧ, легированные чугуны) отливок. Смолы отличаются повышенной термостойкостью и низким содержанием азота (табл. 2.15).

Катализаторами отверждения служат водные растворы АСК (БСК, ТСК). Использование технической H_3PO_4 ($\rho = 1,56...1,57$ г/см³) возможно, но нежелательно, так как при этом прочность ХТС с ФФ-65, ФФ-65С на всех этапах отверждения снижается более чем в 2 раза.

2.15. Фенолофурановые холоднотвердеющие связующие

Показатель	ФФ-65 (ТУ 6-05-1985-85)	ФФ-65С (ТУ 6-06-5751766-88)
Химическая природа	Фенолокарбамидоформальдегидный олигомер, модифицированный фурфуриловым спиртом	Фенолокарбамидоформальдегидный олигомер, модифицированный фурфуриловым спиртом, силанизированный
Внешний вид	Подвижная жидкость красноватого цвета	Жидкость от желтого до темно-коричневого цвета
Мас. доля, %: свободного фенола	≤ 1,0	≤ 1,0
свободного формальдегида	≤ 2,0	≤ 2,0
азота	≤ 3,0	≤ 2,0
Плотность (20 °С), г/см ³	1,21	1,21

Продолжение табл. 2.15

Показатель	ФФ-65 (ТУ 6-05-1985-85)	ФФ-65С (ТУ 6-06-5751766-88)
Условная вязкость [ВЗ-246, (20 ± 2) °С, диаметр сопла 4 мм], с	≤ 30	30
Прочность на растяжение, МПа, по технологической пробе	1 ч ≥ 0,18; 2 ч ≥ 0,45; 24 ч ≥ 1,00	1 ч ≥ 0,4; 24 ч ≥ 1,2
Состав технологической пробы, мас. ч	Песок О61К02 100; ФФ-65 1,5; H_3PO_4 техническая 0,6	Песок О61К02 100; ФФ-65С 1,0; водный раствор БСК ($\rho = 1,26$ г/см ³) 0,4...0,5
Температура, °С:		
вспышки	102	102
воспламенения	104	104
Срок хранения, мес.	4	4
Растворимость в воде	Малорастворима	

Фенолоформальдегидные (фенольные) смолы обладают высокой термостойкостью и не содержат азота. Область применения – стержневые ХТС для стальных отливок. Эти смолы дешевле фенолофурановых смол, однако обладают повышенной токсичностью в связи с выделением паров фенола. Согласно теоретическим положениям химии фенолоальдегидных олигомеров эффективное кислотное отверждение резолов возможно лишь при наличии в них избытка свободного фенола (мас. доля ≥ 15 %). С учетом жестких ПДК на пары фенола (0,1 мг/м³) обеспечение нормальных условий труда при использовании ХТС с фенольными смолами требует специальных мер. С помощью силанизации этого вида смол их расход в ХТС может быть снижен до 1,2...1,3 мас. ч. (на 100 мас. ч. песка), однако эффект силанизации сохраняется только в течение 2...3 сут., что вынуждает вводить силан в смолу непосредственно в литейном цехе, т.е. существенно усложняет технологию. Свойства промышленно выпускае-

мых и применяемых в литейном производстве кислотоотверждаемых фенольных смол приведены в табл. 2.16.

Катализаторами отверждения служат ароматические сульфокислоты: в России – водные или водо-гликолевые растворы БСК ($\rho = 1,26 \dots 1,30 \text{ г/см}^3$), за рубежом – водные и водно-спиртовые растворы п-ТСК ($\rho = 1,22 \dots 1,25 \text{ г/см}^3$).

В настоящее время эти смолы применяются редко ввиду их повышенной токсичности, обусловленной высоким содержанием свободного фенола.

2.16. Фенолформальдегидные резольные холоднотвердеющие связующие

Показатель	Раствор фенолформальдегидной смолы РСФ-3010* (ТУ 6-05-1641-86)	СФЖ-3042 (ТУ 6-05-1826-77)
Химическая природа	Продукт резольной поликонденсации фенола и формальдегида в присутствии катализатора синтеза оксида магния, стабилизированный ацетоном	Продукт резольной поликонденсации фенола и формальдегида в присутствии катализатора синтеза оксида кальция
Внешний вид	Однородная жидкость от желтого до красновато-коричневого цвета	
Мас. доля, %:		
сухого остатка	60...85	≥ 65
свободного фенола, не более	15	17...19
свободного формальдегида, не более	2	2
валового азота	0	0
Условная вязкость [ВЗ-246, (20 ± 2) °С, диаметр сопла 4 мм], с:		
сразу после изготовления, не более	150	70
через 3 месяца хранения, не более	300	–

Продолжение табл. 2.16

Показатель	Раствор фенолформальдегидной смолы РСФ-3010* (ТУ 6-05-1641-86)	СФЖ-3042 (ТУ 6-05-1826-77)
Прочность на сжатие, МПа, по технологической пробе, не менее	1 ч 0,8; 3 ч 1,5; 24 ч 2,5	–
Состав технологической пробы, мас. ч.	Песок кварцевый 100 РСФ-3010.2; Водный раствор БСК ($\rho = 1,265 \text{ г/см}^3$) 1,2	–
Срок хранения, мес.	3	–
Горючесть	Горит при внесении в открытое пламя	–
Водорастворимость	Не растворима	

* Взамен ранее принятой маркировки ОФ-1.

Полифурановые (полифуриловые) смолы являются продуктами автополиконденсации фурфурилового спирта в кислой среде. Они наиболее термостойки в рассматриваемой группе смол, не содержат азота, могут быть эффективно силанизированы, но являются наиболее дорогостоящими. Область применения – стержни ответственного назначения стальных, в том числе тяжелых и крупных отливок. Свойства этих смол приведены в табл. 2.17.

Катализаторами отверждения для ПФС служат растворы БСК или ТСК.

Кислотные катализаторы холодного отверждения синтетических смол. К кислотным катализаторам холодного отверждения предъявляются следующие общие требования:

обеспечение заданной скорости отверждения ХТС применительно к конкретным условиям организации и производительности стержневых и формовочных участков;

технологичность на операциях приема, хранения, подготовки и применения, например отсутствие, по возможности, операции растворения у по-

2.17. Полифурановые холоднотвердеющие связующие

Показатель	ПФС (ТУ 59-02-004-62-83)	
	высшей категории	первой категории
Химическая природа	Продукт автополиконденсации фурфуроливого спирта, катализированный щавелевой кислотой	
Внешний вид	Подвижная жидкость коричневого цвета	
Мас. доля смоляного продукта в связующем, %, не менее	59,0	
Условная вязкость [ВЗ-246 (20 ± 1) °С, диаметр сопла 4 мм], с	20...40	40...100
pH	2,7...3,2	
Прочность на сжатие, МПа, по технологической пробе, не менее	2 ч 0,8; 24 ч 2,5	
Состав технологической пробы, мас. ч	Песок 1К02Б, 1К016А 100; ПФС2; БСК водный раствор ($\rho = 1,26 \text{ г/см}^3$) 0,6	
Срок хранения, мес.	6	
Температура хранения	Не ниже -30 °С, не выше +45 °С	

требителя, жидкая консистенция и низкая вязкость, стабильность при хранении в широком температурном интервале, обратимость свойств при застывании и последующем расплавлении в связи с условиями зимней транспортировки и т.д.

По технологическому признаку катализаторы подразделяют на две группы: для смесей с нормальным циклом отверждения (20...40 мин) и ускоренным циклом отверждения (5...10 мин).

Характеристика катализаторов холодного отверждения приведена в табл. 2.18.

2.18. Кислотные катализаторы для ХТС

Катализатор	Химическая формула (по основному веществу)	Мас. доля, %, основного вещества	ρ , г/см ³	Мас. доля, %, катализатора от смолы	Классы отверждаемых смол	Примечания
Ортофосфорная кислота (ГОСТ 10678-76): термическая	H_3PO_4	73,9...76,7	1,56...1,59	35...85	Карбамидофурановые и фенолофурановые смолы с массовой долей фурфурилового спирта не более 65 %	-
термическая разбавленная	H_3PO_4	32,8...45,9	1,20...1,30	15...30	Карбамидные смолы	Разбавляется водой у потребителя
экстракционная неупаренная	H_3PO_4	48...50	1,320...1,335	15...30	Карбамидные смолы	-
Алюмохромфосфатная связка (ТУ 6-18-166-83)	$\text{Cr} \cdot n\text{Al} \cdot (4-n) \times (\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, где $n = 1...3$	45...53	$\geq 1,60$	30...35	Карбамидные смолы	Поставляется в твердом виде. Водные растворы приготавливают на заводах-потребителях*
Бензолсульфокислота (БСК) техническая (ТУ 6-36-0204229-25-89)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	60...80	1,225...1,300	30...60	Карбамидофурановые и фенолофурановые смолы с массовой долей фурфурилового спирта более 65 % фенолформальдегидные и полифурановые смолы	Приготавливается на заводе-потребителе путем раскисления твердой ТСК в воде*
Толуолосульфокислота (смесь пара-орто- и метаизомеров) (ТУ 6-14-144-76)	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	До 70	1,20...1,23	30...60	Карбамидные смолы	Поставляется в виде готовых к употреблению растворов.

* Ароматические сульфокислоты зарубежных производителей (например, Hittites-Albertus, Германия) поставляются в виде готовых к употреблению растворов.

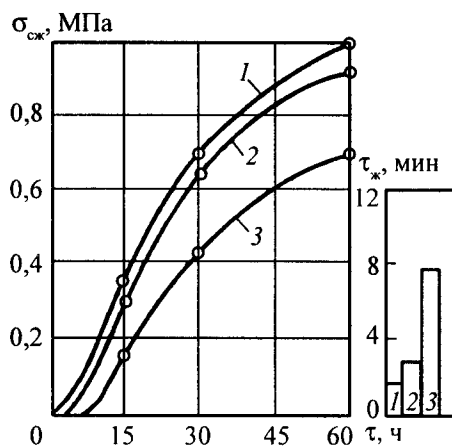


Рис. 2.14. Регулирование скорости отверждения (живучести $\tau_{ж}$ и прочности на сжатие в течение 1 ч при выдержке образца в гильзе) ХТС со смолой БС-40 расходом технической H_3PO_4 (100 мас. ч. песка 1К016А, 1,8 мас. ч. БС-40):
1 – 1,3 мас. ч. H_3PO_4 ; 2 – 1,0 мас. ч. H_3PO_4 ; 3 – 0,65 мас. ч. H_3PO_4 (20 °С)

Техническая H_3PO_4 ($\rho = 56...1,59 \text{ г/см}^3$) используется для отверждения фурановых связующих низшей и средней категорий (БС-40, КФ-65С). Согласно ГОСТ 10678–76 ортофосфорная термическая кислота должна содержать не менее 73 % (мас.) основного вещества (H_3PO_4). Регулирование скорости отверждения ХТС достигается изменением расхода H_3PO_4 , что иллюстрируется примером ХТС с БС-40 (рис. 2.14). При температуре воздуха и песка $\geq 30 \text{ °С}$ можно замедлить скорость отверждения, разбавляя H_3PO_4 водой до $\rho = 1,40...1,45 \text{ г/см}^3$. В табл. 2.19 приведены данные пересчета ρ на концентрацию H_3PO_4 в диапазоне значений, употребляемых в литейном производстве.

Условная вязкость технической H_3PO_4 зависит от температуры:

Температура, °С 30 20 10 0

Условная вязкость технической

H_3PO_4 ($\rho = 1,589 \text{ г/см}^3$; ВЗ-246,

диаметр сопла 4 мм), с 13 14 15 17

2.19. Плотность ρ и массовая доля H_3PO_4 в продукте

1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
1,30	45,88	1,38	55,27	1,46	64,03	1,54	71,97	1,62	79,40
1,32	48,28	1,40	57,54	1,48	66,09	1,56	73,87	1,64	81,20
1,34	50,66	1,42	59,75	1,50	68,07	1,58	75,76	1,66	82,98
1,36	53,00	1,44	61,92	1,52	70,01	1,60	77,63	1,68	84,68
								1,70	86,38

Примечание. 1 – ρH_3PO_4 , г/см^3 (20 °С); 2 – массовая доля H_3PO_4 , %.

Динамическая вязкость технической H_3PO_4 при 15...25 °С изменяется в диапазоне 60...40 МПа·с.

Температура замерзания для технической (74...76%-ной) H_3PO_4 составляет (–10...–20 °С). В соответствии с этим в холодное время года должны быть обеспечены условия транспортировки и хранения технической H_3PO_4 при температуре не ниже –5 °С. При повышении массовой доли H_3PO_4 до 86...88 % ($\rho = 1,70...1,72 \text{ г/см}^3$) температура замерзания повышается до +10... +15 °С.

Коррозионная активность концентрированной H_3PO_4 по отношению к легированным (хромистым, хромоникелевым, хромомолибденовым) сталям при 20 °С составляет $< 0,1 \text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$ и $< 0,1 \text{ мм/год}$, что позволяет классифицировать эти материалы как коррозионно-стойкие относительно H_3PO_4 . Баки для хранения H_3PO_4 и коммуникации (трубопроводы, соединительная арматура и т.п.) выполняют из указанных легированных сталей или из гуммированных углеродистых.

АСК используют для отверждения карбамидофурановых смол высшей категории, а также для смол фенолофурановых, фенолформальдегидных и полифурановых.

За рубежом в качестве АСК обычно используют паратолуолсульфокислоту (п-ТСК) или смесь изомеров ТСК; известны также примеры использования ксилосулфокислоты (КСК). Названные катализаторы готовят фирмы-поставщики в виде устойчивых водных или водоорганических растворов: при поставке на литейные предприятия они не требуют дополнительной подготовки. В литейном производстве нашей страны используется преимущественно бензолсульфокислота кристаллогидратная (БСК) – полупродукт, получаемый при производстве

синтетического фенола; поставляется в виде твердой массы в железных оцинкованных барабанах и требует приготовления рабочих растворов катализатора непосредственно в литейных цехах. В ограниченных объемах в виде технического продукта изготавливалась смесь изомеров ТСК (преимущественно, пара- и орто-ТСК). Основные свойства технических АСК приведены в табл. 2.20.

Для растворения твердых АСК (БСК, ТСК сорта А – см. табл. 2.20) используют установки барботажного типа из коррозионно-стойкого материала (рис. 2.15). Предварительно отрезается днище барабана или бочки с АСК и пробиваются отверстия диаметром 20...40 мм в боковых поверхностях, после чего барабан опускают в установку растворения, вытравливая кислоту с помощью пара и одновременно растворяя ее в горячей воде. Контрольным показателем при растворении служит плотность получаемого раствора. Для расчета плотности БСК по ее концентрации (и наоборот) используют эмпирическую формулу, полученную для технической БСК: $c = 230(\rho - 0,96)$, где c – концентрация раствора БСК, %; ρ – плотность получаемого раствора, г/см³.

Поставке готовых растворов АСК в жидком, готовом к употреблению виде (как это делается за рубежом), долгое время препятствовала необходимость использования дефицитной тары из коррозионно-стойких сталей. В настоящее время ввиду распространения тары из высокоплотного полиэтилена положение существенно изменилось: производители АСК готовы рассмотреть вопрос о поставке АСК в жидком виде при наличии спроса на такой продукт.

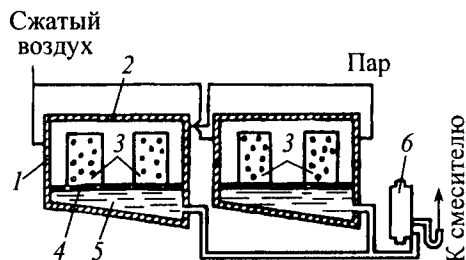


Рис. 2.15. Схема установки для растворения твердой сульфокислоты:

1 – баки из коррозионно-стойкой стали; 2 – съемные крышки; 3 – барабан с твердой кислотой (в барабане пробиты отверстия); 4 – сетка или решетка; 5 – готовый раствор; 6 – насос подачи готового катализатора

2.20. Свойства технической АСК

Показатель АСК	БСК техническая (ТУ 6-0204229-25-89)	ТСК техническая (ТУ 6-14-144-76) Сорт А
Химическая природа	Продукт сульфирования бензола концентрированной H ₂ SO ₄ (кристаллогидрат)	Продукт сульфирования толуола концентрированной H ₂ SO ₄ (кристаллогидрат)
Внешний вид	Твердая темная масса парафино-образной консистенции в виде монолита или кусков	Твердая кристаллическая масса
Массовая доля, %:		
моносulfата кристаллогидратного (основного) продукта	≥ 91	≥ 88
свободной H ₂ SO ₄	2,5...3,5	≤ 4
свободного бензола	≤ 0,1	–
свободного толуола	–	≤ 3
сульфонов	Остальное до 100 %	Остальное до 100 %
Срок годности, мес.	6	6

Плотность водного раствора БСК различных концентраций при температуре раствора 20...22 °С изменяется следующим образом:

Концентрация (с) водного раствора БСК технического, %.....	60	65	70	75	80
ρ , г/см ³	1,225	1,245	1,265	1,285	1,300

Условная вязкость водного раствора БСК ($\rho = 1,262$ г/см³) изменяется мало: 12,8 с при 30 °С и 14,0 с при 0 °С.

Растворы БСК или ТСК высоких концентраций перед употреблением во избежание выделения осадка рекомендуется постоянно перемешивать и по возможности термостатировать с поддержанием температуры в диапазоне 28...30 °С.

Стойкость готовых растворов БСК и ТСК против выделения осадка (на основе труднорастворимых сульфонов) заметно повышается, а температура замерзания снижается до -30 °С благодаря применению водоорганических растворителей, например воды и этиленгликоля, взятых в массовом соотношении 2:3 при концентрации АСК в растворе 70 %.

Максимум коррозионной активности водного раствора БСК наблюдается при концентрации 50 % (табл. 2.21).

Стали 10 и Ст3 рекомендуются для изготовления емкостей хранения концентрированных растворов БСК (ТСК), а также для металлической модельно-стержневой оснастки.

БСК и ТСК по сравнению с H_3PO_4 обеспечивают в 1,5...2,0 раза более высокий уровень прочности ХТС с фурановыми (≥ 60 % фурфуролового спирта) смолами на всех этапах отверждения и сообщают меньшую чувствительность ХТС к влаге воздуха. Применительно к регенерации отработанных ХТС БСК и ТСК предпочтительнее, чем H_3PO_4 , так как при термодеструкции они разлагаются, а H_3PO_4 накапливается в обороте в виде трудноудаляемой P_2O_5 . Однако высокая степень разложения БСК и ТСК при нагреве приводит к выделению в воздух заливочных участков SO_2 , H_2S и сероорганических соединений и ухудшению санитарно-гигиенических условий труда. Поэтому регулирование скорости

2.21. Коррозионная активность 50%-ного водного раствора БСК

Сталь	Увеличение глубины коррозии Π^* , мм/год, в течение 150 ч воздействия 50%-ного водного раствора БСК
18Х2Н4М	От 0,645 до 1,6
38ХС	От 0,31 до 1,20
10	0,06
Ст3	0,02

* $\Pi = 8,76 K/\rho$, где K – потеря массы, г/(м²·ч); ρ – плотность металла.

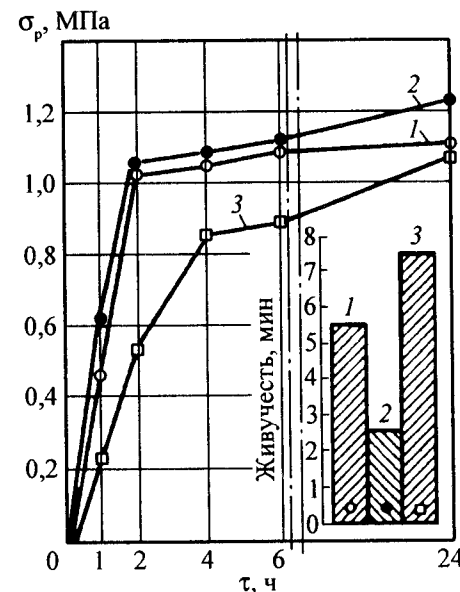
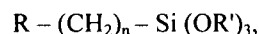


Рис. 2.16. Регулирование скорости отверждения путем изменения активности катализатора (смесь с 1,2 мас. ч. смолы ФФ-65С): 1 – 70%-ный водный раствор БСК (0,4 мас. ч.); 2 – 80%-ный раствор БСК в этиленгликоле (0,3 мас. ч.); 3 – H_3PO_4 , $\rho = 1,57$ г/см³ (0,7 мас. ч.)

отверждения ХТС путем повышения содержания БСК или ТСК нежелательно. При необходимости скорость отверждения может быть повышена путем применения растворов БСК и ТСК более высокой концентрации (рис. 2.16), что достигается подбором соответствующего растворителя (вместо воды – спирты или H_3PO_4).

Существует ли опасность насыщения поверхностного слоя отливки серой (в случае использования АСК) или фосфором (когда используется H_3PO_4)? Из расчетов следует, что валовое содержание S и P в ХТС составляет соответственно 0,06...0,09 и 0,13...0,20 мас. доля, %, причем S и P находятся в химически связанном состоянии. При определении "выхода" S и P в процессе термодеструкции указанные цифры следует уменьшить еще в 2...3 раза, что даст 0,02...0,05 % S и 0,04...0,10 % P. Для большинства черных сплавов опасность встречи с подобными количествами S и P представляется малосущественной, но ее всё же следует учитывать при заливке низкоуглеродистых сталей и некоторых специальных сплавов.

Модифицирующие добавки силанов. Кремнийорганические модификаторы силаны—мономеры с общей формулой

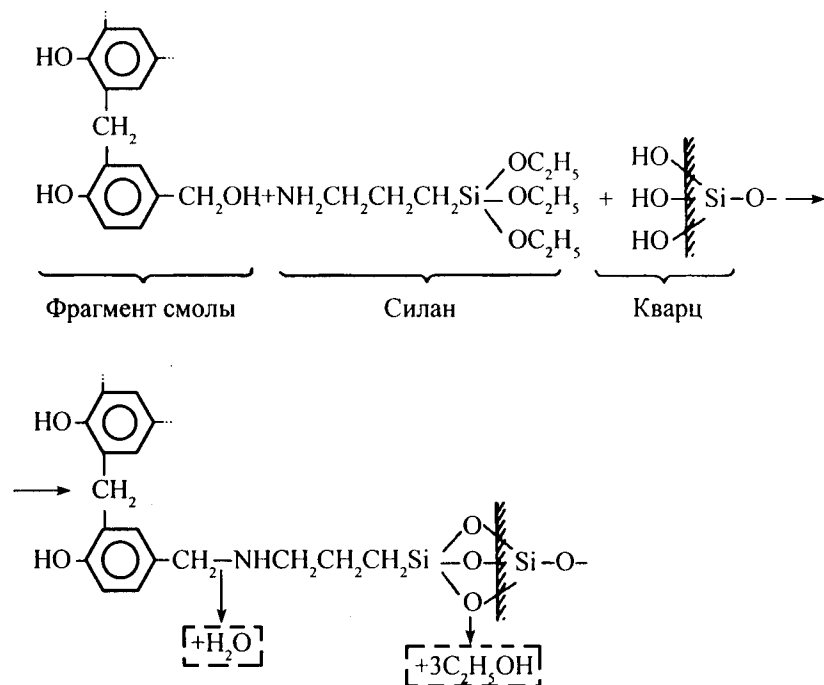


где R – активная функциональная группа (амино, фенокси-, эпокси-, циано-, меркапто- и др.), а R' – алкильные радикалы ($-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_4H_9$).

Силаны применяются как модификаторы для смол следующих типов: карбаминофурановых средней и высшей категории, фенолофурановых, полифурановых и фенолоформальдегидных.

Механизм действия силанов основан на резком усилении адгезионного взаимодействия смолы с наполнителем. Прочность адгезионного взаимодействия наполнителя со смолой значительно ниже когезионной прочности отвержденных пленок смолы, что обуславливает адгезионный механизм разрушения ХТС со смолами этого типа.

Схема химического взаимодействия силана со смолой (на примере фенолоформальдегидных смол) и кварцевым песком показана ниже:



2.22. Эффективность силанизации различных классов смол

Класс холодно-твердеющих смол	Марки-представители	Водосодержание в смоле, мас. доля, %	Эффект упрочнения ХТС, %	Длительность сохранения упрочняющего эффекта	Примечание
Карбамидные	КФ-Ж, М-3, ВК-1	≥ 20	0	0	Не силанизируются
Карбаминофенольные	КФФ-Л	≥ 20	10...20	Менее 1 сут.	Силанизацию не проводят ввиду незначительности упрочняющего эффекта
Карбаминофурановые категории: низшей	БС-40, КФ-90	≥ 15	10...20		
средней	КФ-65С	≤ 5	40...50		
высшей	—	≤ 3	До 100	До 6 мес.	Возможна силанизация на химическом предприятии-изготовителе
Фенолофурановые	ФФ-65, ФФ-65С	≤ 5	> 100	Более 6 мес.	
Фенолоформальдегидные	ОФ-1, СФ-3042	≥ 15	100...150	Менее 3...4 сут.	Силанизацию проводят у потребителя
Полифурановые	ПФС	< 1	> 100	Более 6 мес.	Возможна силанизация на химическом предприятии-изготовителе

Техническая эффективность и целесообразность силанизации смолы оцениваются:

достижимым повышением прочности ХТС на всех этапах отверждения;

продолжительностью сохранения эффекта силанизации, т.е. упрочняющего эффекта.

Первый фактор определяется природой смолы и активной функциональной группы силана, второй – водосодержанием в смоле. В табл. 2.22

приведена ориентировочная количественная оценка обоих факторов для рассматриваемых классов смол.

Для сохранения долговременного эффекта силанизации водосодержание в смоле должно быть $\leq 5\%$. Расход силана составляет, как правило, 0,2...0,4 % массы смолы. Широкое применение получил γ -аминопропилтриэтоксисилан $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ (технический продукт АГМ-9). Для модифицирования фенолоформальдегидных смол выпускался в опытно-промышленных партиях γ -феноксипропилтриэтоксисилан $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ (технический продукт 112-23).

2.3.1.2. Двухкомпонентные связующие на основе гидроксилсодержащих олигомеров и полиизоцианатов, отверждаемые жидкими аминами

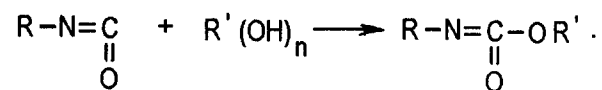
В 60-х гг. XX в. в США была разработана технология "Cold-box-amin", основанная на применении двухкомпонентного связующего: полиспиртов (полиолов) и полиизоцианатов в сочетании с продувкой смеси в холодной оснастке парами третичных аминов, после чего стержень в течение нескольких секунд приобретает высокую манипуляторную прочность. Технология оказалась чрезвычайно эффективной и быстро распространилась на Западе в цехах массового и крупносерийного изготовления отливок, прежде всего автомобилестроительной отрасли.

В 70-х гг. были разработаны ХТС (применительно к единичному, мелкосерийному и серийному изготовлению отливок), в которых использовалась принципиально та же система связующих, но вместо газообразного амина в качестве отвердителя использовался жидкий амин с температурой кипения, как правило, выше 150°C . Эта технология, названная "PEP-SET-процесс", получила относительное распространение в литейном производстве западных стран как конкурентоспособная по отношению к ХТС на фурановых смолах.

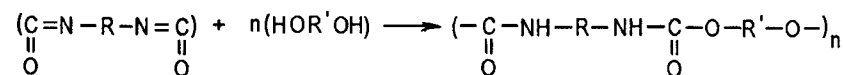
PEP-SET*-связующие представляют собой продукты взаимодействия полиизоцианатов (начиная с диизоцианатов) с полиспиртами или не-

* Коммерческое название системы связующего и процесса PEP-SET дается в соответствии с наименованием, присвоенным первичным разработчиком – фирмой Ashland, США. В технической периодике и каталогах встречаются и другие обозначения указанной системы связующих: Pentex (фирма Hüttenes-Albertus, Германия), Sigma Set (фирмы Acme/Borden, Англия), Rapidur (фирма Furtenbach, Австрия) и др.

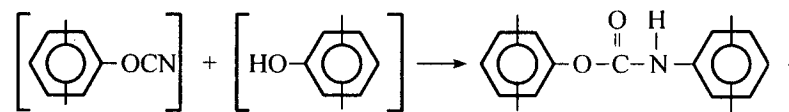
насыщенными полиэфирами, имеющими не менее двух активных гидроксильных групп, с образованием полиуретанов:



Примером получения полиуретанов могут служить реакции взаимодействия диизоцианатов и гликолей:



или полиизоцианатов ароматического ряда с растворами фенолформальдегидных (бензилэфирных) смол, имеющих активные гидроксильные группы:



Реакция двух активных компонентов (гидроксилсодержащего и полиизоцианата) с образованием связанной структуры полиуретана воспроизводится в стержневых и формовочных смесях.

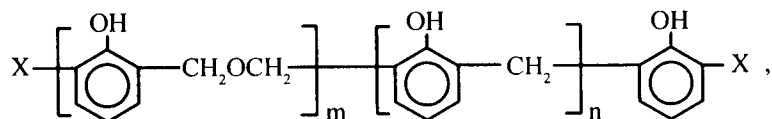
Взаимодействие резко ускоряется в присутствии катализаторов отверждения аминного типа, создающих щелочную среду.

За более чем 30-летний период развития связующая система PEP-SET так же, как и близкая к ней связующая система Cold-box-amin, претерпела множество усовершенствований и новаций. По сложившейся традиции компонентом № 1 PEP-SET-связующего считается материал на основе гидроксилсодержащего олигомера типа полиспиртов, а компонентом № 2 – материал на основе полиизоцианата. Составы компонентов 1 и 2 включают нередко до 5–6 самостоятельных материалов, которые по их функциональному назначению можно классифицировать на собственный связующий материал, его растворители и добавки специального назначения.

Как уже отмечалось, основой компонента 1 является гидроксилсодержащий олигомер (50...65 мас. долей, % от компонента 1). В качестве такового при производстве чугуновых отливок выступает бензилэфирная

смола, а при производстве цветного литья – менее термостойкая и легче разупрочняемая на операции выбивки полиэфирная смола.

Бензилэфирная смола (БЭС) представляет собой низкомолекулярный фенолформальдегидный олигомер, в котором наряду с метиленовыми связями (-CH₂-) реализуются также диметиленэфирные связи (-CH₂OCH₂-), а общая структурная формула имеет вид



где $m + n =$ минимум 2, $m/n =$ минимум 1:1, а X – H или CH₂OH.

К принципиальным особенностям БЭС относятся:

практическое отсутствие воды (менее 1 %);

преимущественное расположение связей по ортоположениям фенольных ядер (ближайшим к группе OH ядра), что достигается применением в синтезе катализаторов-ортоориентантов, например, ацетата цинка; введение в синтез спиртовых растворителей типа метанола или бутанола, что снижает вязкость БЭС в 2,5...3 раза и повышает ее реакционную способность за счет этерификации OH-групп.

Готовая смола обязательно подвергается дополнительному растворению в полярных растворителях типа эфиров гликолей (целлозольвацетат, бутилцеллозольв, бутилкарбитол). Существует тенденция к применению в качестве растворителей БЭС метиловых эфиров растительных масел (льняного, рапсового и др.) или алкилэфиров жирных кислот совместно с полярными растворителями типа диметиловых эфиров дикарбоновых кислот: при этом улучшается экологическая обстановка на заливных участках и снижается прилипаемость смесей к оснастке.

В группу добавок специального назначения могут входить:

пластификаторы, препятствующие образованию ужимин и горячих трещин в отливках, например, алкилпроизводные фталатов, цитратов, стеаратов;

антиадгезивы, снижающие прилипаемость смеси к оснастке, например растительные масла (льняное, оливковое, соевое и др.);

стабилизаторы влагостойкости смеси, препятствующие разупрочнению стержней при их выдержке в условиях высокой относительной влажности воздуха, например, добавка 48%-ного водного раствора фтористоводородной кислоты (HF) в количестве не более 0,3 мас. долей, %, на компонент 1;

упрочнители смеси – силаны с активными функциональными группами (амино, уреидной, глицидной и др.) – механизм действия силанов был рассмотрен выше. Содержание силана обычно составляет 0,2...0,5 мас. долей, %, на компонент 1;

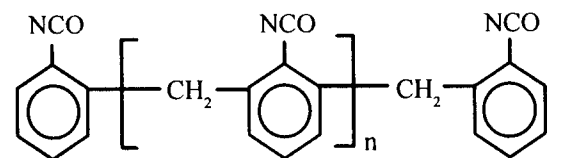
стабилизатор живучести смеси – карбоновая кислота (лимонная, молочная, шавелевая и др.) в количестве 0,4...2,0 мас. долей, %, на компонент 1.

Компонент 1 поставляется зарубежными фирмами в готовом к употреблению виде с различными маркировками, в частности, фирмами Ashland (США) и Ashland-Südchemie-Kernfest (Германия) поставляется продукт PEP-SET с соответствующим цифровым индексом, например, PEP-SET 1505, PEP-SET 2590 и др.

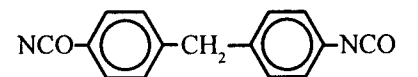
При изготовлении отливок из цветных сплавов в качестве связующей основы в компоненте 1 выступают полиэфирные полигликолей, например продукт синтеза пропиленоксида с триметилолпропаном, имеющий гидроксильный индекс порядка 400 и взятый в виде раствора в триэтиленгликоле с вязкостью 85...100 мПа·с. Примером компонента 1 при изготовлении отливок из легких сплавов служит продукт PLURACOL POLYOL TP-440 (фирма BASF, США).

Основными производителями компонента 1 в Европе являются немецкие фирмы Hüttenes-Albertus, Bakelit, Ashland-Südchemie Kernfest, английские Borden и Fosoco, австрийская Furtenbach.

Основой компонента 2 являются полиизоцианаты (ПИЦ), отвечающие общей формуле



где $n =$ от 0 до 3, а содержание NCO-групп в ПИЦ должно быть не менее 30 %. Обычно в силу доступности и технической эффективности в качестве ПИЦ находят применение дифенилметан-4,4'-диизоцианат:



Наиболее известным производителем ПИЦ в Европе является фирма BAYER AG (Германия), в частности, она производит дифенилметан-4,4'-диизоцианат как продукт марки MONDUR MR.

2.23. Свойства полиизоцианатов марок А и Б

Показатель	Марка А		Марка Б	
	Высший сорт	1-й сорт	Высший сорт	1-й сорт
Мас. доля дифенилметандиизоцианата, %	65...75	65...75	50...60	50...60
Мас. доля изоцианатных NCO-групп, %, не менее	31	30	30	29,5
Условная вязкость [ВЗ-246, диаметр сопла 4 мм, (20 + 1)°С], с, не более	60	210	60	210
Мас. доля фенилизоцианата %, не более	0,03	0,05	0,03	0,05

В России промышленно выпускаемый ПИЦ (согласно ТУ 6-03-375-75) представляет собой смесь дифенилметандиизоцианата и полиизоцианатов большей молекулярной массы в виде темной жидкости со специфическим запахом, плотностью (20 °С) 1,22...1,25 г/см³, с температурой вспышки 202 °С и воспламенения 220 °С, с упругостью паров при 20 °С ниже 0,13 Па и со следующими физико-химическими показателями (табл. 2.23).

При температуре ниже 10 °С ПИЦ кристаллизуется.

ПИЦ – токсичный, горючий материал. По степени воздействия на организм человека относится к веществам 2-го класса опасности (ГОСТ 12.1.007-76), т.е. является высокоопасным веществом. Горьковским институтом труда и гигиены профзаболеваний рекомендована ПДК ПИЦ в воздухе рабочей зоны 0,2 мг/м³.

ПИЦ чрезвычайно чувствительны к влаге: вода легко вступает во взаимодействие с NCO-группами и тем самым дезактивирует ПИЦ как реагент связующего. Даже влага, содержащаяся в воздухе, представляет опасность для ПИЦ. В этой связи не вызывает удивления факт поставки продукта фирмой BAYER в герметичной таре, в которой ПИЦ хранится в атмосфере азота.

Устойчивость ПИЦ существенно повышается при его использовании совместно со специально подобранными растворителями, одновременно достигается и снижение вязкости продукта.

Все перечисленные выше фирмы, поставляющие компонент 1, в комплекте с ним поставляют и компонент 2, который включает собственно ПИЦ (70...85 мас. долей, %, на компонент 2), растворители и технологические добавки.

ПИЦ хорошо растворяется в неполярных растворителях, таких, как углеводороды ароматического ряда – этилбензол, ксилол и т.п. Нередко к ним добавляют в небольшом количестве углеводородные растворители алифатического ряда типа керосина. Типичный состав компонента 2 в этом случае включает 73...80 мас. долей, %, ПИЦ, 18,0...18,5 мас. долей, %, этилбензола и 2,0...2,5 мас. долей, %, керосина.

Неблагоприятные аспекты экологии при разложении ароматики с выделением бензола, толуола и др. в воздушную среду заливочных участков побудили к замене растворителей ароматического ряда другими неполярными растворителями – более благоприятными в плане экологии. К таковым относятся монометилловые эфиры растительных масел (рапсового, льняного и т.п.) или бутиловые и октил-дециловые эфиры таллового масла.

Важную роль играют в компоненте 2 добавки, называемые двояко: ингибиторы ПИЦ и стабилизаторы живучести смесей (0,2...0,6 мас. долей, %, на компонент 2). Их действие основано, во-первых, на защите функциональных групп ПИЦ от следов влаги и, во-вторых, на ограничении преждевременного взаимодействия ОН-групп компонента 1 с NCO-группами компонента 2. К их числу относятся: трихлоридфосфат (оксихлорид фосфора) POCl₃, полифосфорилхлориды [Cl₂PO₂-]_n при n = 2...4, дихлорид изофталевой кислоты (фталойлхлорид) ClOCC₆H₄COCl, 75%-ный раствор фенилфосфорной кислоты C₆H₅OPO(OH)₂ в бутаноле.

Наиболее эффективной ингибирующей добавкой является монофенилдихлоридфосфат C₆H₅POCl₂ или бензилфосфатоксидихлорид CH₂C₆H₄POCl₂. Расход этой добавки составляет 0,5...0,8 % на массу компонента 2.

Прилипаемость смеси к металлической оснастке существенно уменьшается при введении в компонент 2 4...5 % (мас.) касторового масла.

Примером компонента 2 служит выпускаемый фирмой Ashland продукт PEP-SET 2590.

Катализатором отверждения служат жидкие амины с возможно более высокой температурой кипения и с показателем щелочности $pK_b = 7...11$; высокая температура кипения служит известной гарантией, позволяющей ограничить выделение токсичных паров амина в воздушную среду. В наибольшей степени этим условиям отвечают производные пиридина – гетероцикла с атомом азота в замкнутой углеводородной цепи:



В табл. 2.24 перечислены некоторые представители производных пиридина, употребляемые в PEP-SET-процессе.

Производные пиридина, твердые при комнатной температуре, используются в виде растворов в ароматических растворителях.

Жидкий аминный катализатор вводят в компонент 1 в количестве 1,25...5,00 (в среднем – 3,00) мас. долей, %, на компонент 1. Эту операцию осуществляют в литейном цехе.

Примерами жидких аминных катализаторов служат выпускаемые фирмой Ashland продукты PEP-SET 3500 и 3595 и продукт DABCO 33 LV (Air Products Comp., США).

Соотношение компонентов 1 и 2 в составах ХТС близко к 1:1 по массе с возможными небольшими отклонениями ($\pm 10\%$). Обычно исходят из принципа эквивалентности содержания ОН-групп в компоненте 1 и NCO-групп в компоненте 2. Суммарный расход компонентов 1 и 2 в ХТС составляет 1,2...1,6 мас. ч. на 100 мас. ч. кварцевого песка.

Предпочтительно использовать песок с температурой 20...30 °С и влажностью не более 0,2 %. Наряду с кварцевым могут использоваться хромитовые и оливиновые пески. Преимущества PEP-SET-процесса:

высокая текучесть смесей;

более быстрый рост прочности сразу после потери смесью живучести (живучесть составляет 75 % общего времени выдержки стержня или формы до извлечения из оснастки), чем у других известных типов ХТС;

наиболее высокий уровень прочности среди всех типов ХТС;

одновременность затвердевания всей массы смеси в объеме стержня;

меньшая, чем для ХТС с фурановыми смолами, чувствительность к температуре песка;

легкая выбиваемость.

2.24. Катализаторы на основе производных пиридина

Наименование соединения	Общая химическая формула	Агрегатное состояние при 20 °С	Температура, °С	
			плавления	кипения
2-изопропил-пиридин	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_5\text{H}_4\text{N}$	ж	–	159
4-изопропил-пиридин	То же	ж	–	178
4,4'-дипиридил	$(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$	тв	114 (безводный)	305
Дипиридин (никотин)	$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$	тв	108	280...290
4-фенил-пропилпиридин	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CHC}_5\text{H}_4\text{N}$	тв	–	200
N-метил-имидазол	$\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{N}$	ж	–6	197...199
2-фенил-пиридин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	ж	1	270
3-фенил-пиридин	То же	ж	1	270
4-фенил-пиридин	»	тв	78	275
1,3-ди-4-пиридил-пропан	$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \times (\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{C}_3\text{H}_7$	тв	–	200
Дибензопиридин (акридин)	$\text{C}_4\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{NC}_4\text{H}_4$	тв	108...111	346
Пиридазин	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	ж	–8	208
4-метокси-пиридин	$(\text{OCH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	ж	–	191
2-бензил-пиридин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	тв	139	276
3-бензил-пиридин	То же	тв	34	286
Хинолин	$\text{C}_4\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	ж	–15	238

Принятые обозначения: ж – жидкое; тв – твердое.

Недостатки:

высокая чувствительность к качеству песка и влаге в песке;

недостаточная термостойкость и эрозионная стойкость;

сложность обеспечения оптимальных санитарно-гигиенических условий труда на рабочих участках.

Область применения – для отливок из алюминиевых сплавов или чугуна.

Большое внимание уделено связующей системе PEP-SET по той причине, что она в принципе идентична связующей системе для Cold-box-amin-процесса, а последний является мировым лидером в массовом производстве отливок и несомненно со временем получит широкое распространение в нашей стране. Что касается перспектив PEP-SET-процесса, то они менее очевидны по причине наличия альтернативных технологий (ХТС на фурановых смолах, ХТС по ALPHA-SET-процессу – см. ниже), высокой стоимости материалов и проблем, связанных с экологической безопасностью. Впрочем, по последней технической информации, выпуск системы связующего для PEP-SET-процесса начат и в России: предлагается к реализации фенольно-изоцианатная композиция "Полисет-1" (разработчик и производитель – ТОО "Полион").

В варианте LINO-CURE-процесса, предложенном фирмой Ashland, связующим является алкидная смола, а полиизоцианатный компонент выполняет функцию отвердителя с расходом преимущественно 20...50 % массы алкидной смолы. Суммарный расход последней обычно составляет 1...2 мас. ч. на 100 мас. ч. песка.

Алкидные смолы – продукт синтеза многоатомных спиртов (глицерина, пентаэритрита) с фталевой, терефталевой, изофталевой кислотами (или ангидридами этих кислот) и самовысыхающими маслами.

Полиизоцианаты, применяемые в LINO-процессе, описаны выше (см. PEP-SET-процесс).

Ускорителями (катализаторами) отверждения являются нафтенаты кобальта, меди или свинца, дибутиллаурат олова, органические гидроперекиси (перекись этилметилкетона и др.); расход их составляет в среднем 5 % массы связующего. С этой же целью могут использоваться амины (гексаметилендиамин, триэтанолламин и др.).

Преимущества связующей системы по LINO-SET-процессу:

хорошая сыпучесть смесей и легкая уплотняемость в оснастке;
одновременность затвердевания всей смеси в объеме стержня;
малая чувствительность к качеству зерновой основы песка;
невысокая общая газотворность (в среднем 5 см³/г);

низкое содержание азота в связующем; источник азота могут служить преимущественно аминные катализаторы отверждения, однако их расход не превышает 2,5...5,0 % массы связующего;

высокая податливость смеси, в связи с чем предотвращается образование горячих трещин в стальных отливках; легкая выбиваемость.

Недостатки:

большая чувствительность к влажности песка;
относительная замедленность отверждения;
желательность тепловой подсушки для повышения прочности и термостойкости поверхностного слоя стержня (формы);
недостаточная эрозионная стойкость относительно потока заливаемого металла;

токсичность полиизоцианата; большой объем выделения оксида углерода (СО) на участках заливки и остывания форм.

Область применения – ответственные отливки из сталей, в том числе средне- и высоколегированных, что связано с уникальной способностью смеси предотвращать образование горячих трещин в стальных отливках. Недостаточная термостойкость связующего (400 °С) при получении толстостенных стальных отливок компенсируется применением облицовок на хромитовом песке и тщательным окрашиванием стержней и форм цирконовыми водными красками с последующей тепловой подсушкой.

Зарубежные аналоги материалов для LINO-SET-процесса представлены на внешнем рынке продукцией фирмы Raschig (Германия) следующей номенклатуры; связующие на основе алкидных смол LINO-FIX с различными индексами, обеспечивающих время твердения ХТС до достижения манипуляторной прочности от 30...45 мин до 3...4 ч, полиизоцианатный отвердитель VERNETZER с содержанием NCO-групп 30 %, плотностью (20 °С) 1,24 г/см³ и устойчивостью при хранении до +5 °С. Ускоритель отверждения содержится в составе связующих LINO-FIX.

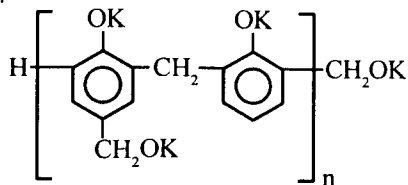
Фирма Ashland производит и поставляет алкидные компоненты LINO-CURE A с различными цифровыми индексами, полиизоцианатный компонент LINO-CURE C и органометаллический ускоритель LINO-CURE B.

2.3.1.3. Щелочные полифеноляты, отверждаемые жидкими сложными эфирами и лактонами

Эта связующая система, лежащая в основе так называемого ALPHA-SET-процесса, была разработана английской фирмой Borden; первые посвященные ей публикации появились в конце 1979 г.

Описываемый вариант представляет собой, по существу, возврат к фенолформальдегидным связующим резольного типа на новой основе: использован оригинальный механизм отверждения, а уровень токсичности олигомера снижен в десятки раз. По химической природе связующее является жидким фенолформальдегидным олигомером резольного типа с молекулярной массой 800...1200, причем олигомер вследствие избытка

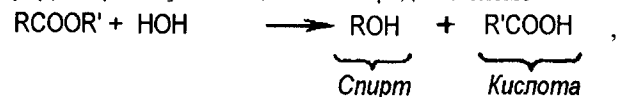
щелочи (обычно едкого калия) переведен в форму полифенолята следующего строения:



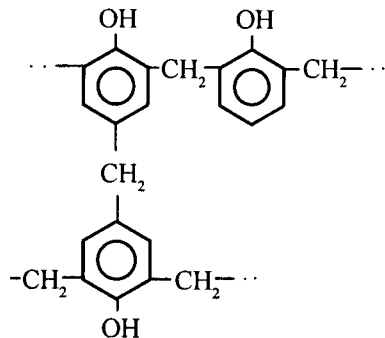
Смола синтезируется при молярном соотношении фенола и формальдегида, равном 1:(1,8...2,1), и гидроокиси калия и фенола, равном (0,7...1,0):1. Содержание сухого остатка в смоле составляет 50...60 мас. доля, %, условная вязкость готовой смолы (ВЗ-246, сопло 4 мм) – 25...70 с.

В полифенолят с целью повышения его связующей способности добавляют до 0,5 % γ -аминопропилтриэтоксисилана. Полифенолят является устойчивой формой, не склонной к автоконденсации при длительной выдержке, массовая доля свободного фенола не превышает 0,5 %; свободного формальдегида – не более 0,5 %.

Отвердителями служат сложные эфиры общего строения RCOOR' (триацетат глицерина, γ -бутиролактон, пропиленкарбонат и их смеси). Сложный эфир, гидролизуясь в щелочной среде по схеме



выделяет кислоту (в рассматриваемом случае – уксусную или γ -оксимасляную или угольную); последняя нейтрализуется ионом калия в фенолятных группах (–OK), превращая их в гидроксильные (–OH). При этом фенолформальдегидный олигомер переходит из фенолятной в нормальную форму и приобретает способность к структурированию в результате образования дополнительных метиленовых связей:



Реакционная способность связующего зависит от молярного соотношения фенола и формальдегида, относительного количества щелочи едкого калия, степени конденсации смолы (ее молекулярного веса). В зависимости от состава отвердителя (соотношения в нем реагента замедленного действия – триацетата глицерина и реагента быстрого действия – гамма-бутиролактона или пропиленкарбоната) скорость отверждения ХТС регулируется от 3...4 мин до 30...60* мин. Расход связующего в зависимости от качества песка 1,5...2,5 мас. ч. на 100 мас. ч. песка, расход отвердителя 25...30 % массы связующего.

Связующие поставляются английской фирмой Fosoco (система Fenotec), американскими фирмами Ashland (система Novanol) и Acme Resin Corp., немецкой Hüttenes-Albertus, датской Dyuena и др.

Ниже в соответствующем разделе мы рассмотрим вариант отверждения полифенолятов путем продувки смеси в оснастке парообразным эфиром – метилформиатом – в токе инертного носителя (воздуха или CO₂), что составляет суть так называемого BETA-SET-процесса с механизмом отверждения, аналогичным описанному выше.

Преимущества связующей системы по ALPHA-SET-процессу:

быстрое объемное отверждение, что позволяет заливать формы металлом через 2...3 ч после приготовления смеси и формообразования;

малые объемы выделений паров свободного фенола, формальдегида и метанола (по сравнению с кислотоотверждаемыми фенолформальдегидными и фурановыми смолами) на стержневых и формовочных участках;

практическое отсутствие выделений диоксида серы и сероорганических соединений на участках заливки, остывания и выбивки форм, характерных для ХТС с фурановыми смолами, отверждаемыми ароматическими сульфокислотами;

пониженная склонность к науглероживанию поверхности стальных отливок, исключение насыщения поверхности отливок серой, отсутствие азота и связанной с ним газовой пористости в отливках;

сочетание высокой термостойкости и определенной податливости форм и стержней при высокотемпературном прогреве, что снижает (хотя и не исключает полностью) вероятность возникновения дефектов отливки типа просечек и горячих трещин;

* В качестве отвердителей замедленного действия используются ацетаты пропилен- или бутиленгликоля.

меньшая чувствительность к влаге по сравнению с ХТС на фурановых смолах и особенно ХТС на феноло-изоцианатных связующих;

универсальность в отношении сплавов для отливки – возможно производство как чугунных, так и стальных (без каких-либо ограничений) отливок.

Недостатки:

несколько меньшая прочность, особенно прочность кромок стержней и форм, по сравнению с ХТС на фурановых смолах средней и высшей категоричности (с содержанием фурфуролового спирта в смоле 60% и более) и ХТС на феноло-изоцианатном связующем при большем расходе связующего (1,5...2,5 мас. ч. на 100 мас. ч. песка, тогда как в упомянутых ХТС суммарный расход связующего составляет 1,2...1,6 мас. ч.);

более сложный процесс регенерации отработанных смесей, требующий помимо традиционных методов механической обработки возврата его химической нейтрализации для избавления от повышенной щелочности с последующей термообработкой при температуре порядка 700 °С.

За рубежом процесс ALPHA-SET используется рядом производителей отливок, хотя нельзя говорить о его глобальном распространении, что объясняется наличием других конкурентоспособных технологий. Примерами импортных материалов являются связующее CHEM-REZ 600 и серия отвердителей CHEM-REZ 6000 (Ashland, США). В России производство материалов для ALPHA-SET-процесса осуществлено на ОАО "Уралхимпласт" (г. Н. Тагил): изготавливаются полифенолятная смола ФСМ-А (ТУ 2223-010-55778270–2001) и отвердители А-10, А-15, А-20, А-60 (ТУ 2494-164-55778270–2002), обеспечивающие получение ХТС с живучестью от 4...5 до 30...35 мин.

Экологические преимущества, возможность получения качественных отливок и универсальность в части литейных сплавов, свойственные ALPHA-SET-процессу, дают основание предполагать, что с возрождением литейной заготовительной базы в России эта технология займет достойное место как при изготовлении стержней, так и жакетных (безопочных) форм.

В настоящее время этот процесс успешно применяется на ряде российских предприятий: ОАО "Металлитмаш" (г. Коломна, Московской обл.), ОАО "Оскольский 3-д металлургического машиностроения" (г. Старый Оскол, Белгородской обл.), Чебоксарский 3-д протракторов, ФГУП ММП "Салют" (г. Москва), ЗАО "Руст-95" (г. Санкт-Петербург), ОАО "Балтийский 3-д" (г. Санкт-Петербург).

2.3.2. Органические связующие композиции холодного отверждения в оснастке при контакте с газовыми реагентами

Начиная с 1970-х гг. фирмы Ashland (США), Borden (Англия) и другие разрабатывают органические связующие системы, быстроотверждаемые при комнатной температуре в результате контакта с газовыми (парообразными) реагентами. Технология, основанная на быстром холодном отверждении смеси в оснастке при продувке газовыми катализаторами, послужила импульсом к дальнейшему развитию изготовления стержней при массовом и крупносерийном производстве отливок и получила быстрое распространение за рубежом, существенно потеснив и ограничив область применения технологии изготовления стержней по горячим ящикам.

Токсичный характер некоторых газовых реагентов обуславливает требование к герметизации оснастки и необходимости нейтрализации отработавших газов. Это требование было полностью выполнено в отношении таких высокотоксичных реагентов, как пары аминов и сернистый ангидрид: конструкция оснастки, коммуникаций и нейтрализатора практически исключала попадание указанных реагентов в воздушную среду рабочих участков. В результате технология в холодных ящиках, вопреки своей потенциальной токсикологической опасности, стала первой по-настоящему безопасной стержневой технологией с органическими связующими. Санитарно-гигиенические характеристики существующих вариантов Cold-box-процесса оказались просто несопоставимы с таковыми в технологии "горячие ящики": настолько весомо и зримо они изменились в лучшую сторону.

Перечень процессов холодного отверждения путем продувки газовыми реагентами (кроме CO₂-процесса на жидком стекле, описанного выше) приведен в табл. 2.25, а присущие этим процессам признаки обобщены в табл. 2.26.

Активные газовые реагенты в исходном состоянии представляют собой газы (SO₂, CO₂) или жидкости (амины, метилформиат) с температурой кипения в интервале 2,5...90 °С, что позволяет относительно легко перевести их в парообразное состояние. Следовательно, необходимо специальное устройство для приготовления газовых смесей с возможностью точного регулирования дозы реагента в газе-носителе. Важно, чтобы парообразный реагент не конденсировался в жидкость ни в трубопроводах подачи, ни в оснастке к моменту реакции со связующим. Для этого необходимо, чтобы был обеспечен подогрев труб, соединяющих газовую установку (генератор) с газопроводящей плитой; температура газовой смеси была выше точки кипения активного реагента; концентрация пара в газе-носителе не должна быть чрезмерно высокой, чтобы избежать сни-

жения его температуры ниже точки росы; песок следует подогреть до 30...40 °С; в стержневом ящике должно быть поддержано противодействие, т.е. площадь сечения впускного отверстия для газа должна быть больше площади сечения вент.

2.25. Процессы холодного отверждения путем продувки газовыми реагентами

Торговое наименование процесса и связующей системы	Компоненты связующего	Газовый реагент и инертный газ-носитель
COLD-box-amin-процесс (связующие ISOCURE)	Раствор бензилэфирной смолы; полиизоцианат (дифенилметандиизоцианат) в виде раствора	Амины: триэтиламин (ТЭА) (C ₂ H ₅) ₃ N, диметилэтиламин (ДМЭА) (CH ₃) ₂ NC ₂ H ₅ в токе N ₂ или CO ₂ или в токе воздуха + продувка N ₂ , CO ₂ или воздуха
COLD-box-plus	То же, что для COLD-box-amin, с дополнительным нагревом оснастки до 70...80 °С	То же, что для COLD-box-amin
SO ₂ -процесс (Hardox, Saptic, So-Fast, Instadraw 1)	Фурановая смола; органический гидропероксид, например пероксид метилэтилкетона	SO ₂ (15...20 %) в токе сухого воздуха или N ₂ или CO ₂ (80...85 %) + продувка N ₂ или CO ₂ или сухим воздухом
Ероху-SO ₂ -процесс (Rütapox, Instadraw 2)	Эпоксидная смола; органический гидропероксид	То же, что для SO ₂ -процесса (см. выше)
Free-Radical, FRC/ISOSET	Акриловая или эпоксид-акриловая смола	SO ₂ (1...5 %) в токе N ₂ или CO ₂ (95...99 %) + продувка N ₂ или CO ₂
Beta-set, COLD-box-M (Novacure)	Щелочной резольный полифенолят (молярное отношение КОН/фенол – 0,6...1,0)	Метилформиат HCOO–CH ₃ (30...40 % массы смолы) в токе воздуха + продувка воздухом
CO ₂ -Resol; Fenoxy-CO ₂ (Carbophen, Ecolotec)	Резольный полифенолят, модифицированный спецдобавкой	CO ₂ (до 1,0 % массы стержневой смеси) под избыточным давлением 0,1... 0,4 МПа

2.26. Признаки, присущие процессам холодного отверждения путем продувки газовыми реагентами

Торговое наименование процесса или связующей системы	Нейтрализация отработанного газового реагента	Наличие элементов, неблагоприятно влияющих на качество отливки*			Запах			Стоимость связующей системы, ус. ед.
		N	S	C блестящий	Приготовленные смеси	Изготовление стержня	На заливке	
COLD-box-amin	В H ₃ PO ₄ или H ₂ SO ₄	Нет	Нет	Много	Органического растворителя	SO ₂ (следы)	SO ₂ (следы)	1
COLD-box-plus-amin								SO ₂ (следы)
SO ₂ -процесс	В растворе щелочи	Содержится	Содержится	Мало	Эпоксидной смолы	Акриловой смолы	SO ₂ (следы)	1,3
Ероху-SO ₂ -процесс								Мало
Free-Radical	Не требуется, остатки метилформиата удаляются местной вытяжной вентиляцией	Нет	Нет	Мало	Нет	Нет	SO ₂ (следы)	1,5
Beta-set	Не требуется	Нет	Нет	Мало	Умеренно	Умеренный фенола и формальдегида	SO ₂ (следы)	1,1
CO ₂ -Resol (Fenoxy-CO ₂)	Не требуется	Нет	Нет	Мало	Нет	Умеренный фенола и формальдегида	SO ₂ (следы)	1,2

* Указанные связующие не содержат фосфор.

Примечание. Областью применения указанных процессов и связующих систем по типу сплавов являются отливки из цветных сплавов, чугунов и сталей.

2.3.2.1. Cold-box-amin-процесс

Двухкомпонентное связующее, включающее компонент 1 с вязкостью 100...150 МПа·с на основе бензилэфирной смолы, растворителей и специальных добавок и компонент 2 на основе полиизоцианата (дифенилметан-4,4'-диизоцианата), растворителей и специальных добавок, описано выше в разделе, посвященном PEP-SET-процессу. Суммарный расход связующего составляет 1,2...1,8 мас. ч. на 100 мас. ч. кварцевого песка при массовом соотношении компонентов 1 и 2 от 55:45 до 50:50.

Перечень аминов, применяемых в Cold-box-amin-процессе, и их основные свойства приведены в табл. 2.27.

2.27. Номенклатура и свойства аминов для Cold-box-amin-процесса

Наименование свойств	Номенклатура аминов			
	триэтиламин (ТЭА)	диметилизопропиламин (ДМИА)	диметилэтиламин (ДМЭА)	триметиламин (ТМА)
Химическая формула	$(C_2H_5)_3N$	$(CH_3)_2CHN(CH_3)_2$	$C_2H_5N(CH_3)_2$	$(CH_3)_3N$
Молекулярный вес, г/моль	101,2	87,1	73,1	59,1
Плотность, г/см ³ (20 °С)	0,73	0,72	0,66	0,63
Растворимость в воде, г/л	15,0	Легко растворим	0,66	0,63
Температура, °С:				
плавления	-114,8	Нет данных	Нет данных	-124,0
кипения	89,5	65...67	35...36	2,9
воспламенения	-11	-27	-45,5	-65
вспышки	215	190	190	190
Давление пара, кПа (20 °С)	0,69	1,70	5,80	22,00
ПДК, мг/м ³ и класс опасности (по ГОСТ 12.1.005-88)	10; III	Нет данных	Нет данных	5; III
ПДК, нормы Германии, млн ⁻¹ *	10	25	25	5

Продолжение табл. 2.27

Наименование свойств	Номенклатура аминов			
	триэтиламин (ТЭА)	диметилизопропиламин (ДМИА)	диметилэтиламин (ДМЭА)	триметиламин (ТМА)
Порог чувствительности на запах, мг/м ³	0,008	0,040	0,004	< 0,004
Взрывоопасность смеси с воздухом, объемная доля, %	1,6...9,3	1,0...8,1	0,9...11,2	2,0...11,6
Расход амина, мас. доля, %, на массу смеси	0,10...0,50	0,05...0,30	0,03...0,20	0,02...0,015

* Млн⁻¹ – количество массовых частей вещества на 10⁶ массовых частей воздуха.

Точная дозировка испаряемого в нагревательном устройстве амина и продувка стержня парогазовой смесью (пары амина в газе-носителе) под давлением 0,03...0,30 МПа осуществляется с помощью пневмоиспарительного генератора. Затем стержень продувают осушенным воздухом с целью очистки от отработавшего амина путем подачи последнего в нейтрализатор.

Каталитическая активность амина повышается с ростом его концентрации в газовой смеси (амин + инертный носитель). Когда в качестве носителя используют осушенный воздух (напомним, что влага в любой форме противопоказана данному процессу), то концентрация амина по соображениям взрывобезопасности ограничивается 1,5...2 %. Использование в качестве носителей CO₂ или N₂ существенно дороже, но позволяет повысить концентрацию амина до 10...12 % (для ТЭА) и до 20 % (для ДМЭА и ТМА) и благодаря этому резко усилить активность катализатора, что обеспечивает сокращение времени продувки и всего цикла изготовления стержня. Так, по опыту французской фирмы Pont-a-Mousson, переход от реагента "осушенный воздух + ТЭА" к реагенту "CO₂ + ДМЭА" позволяет сократить время продувки с 15...30 до 1 с, а для стержней менее 1 кг – до 0,2 с.

Очень важным показателем является температура кипения амина (см. табл. 2.27). Просматривается четко выраженная тенденция перехода к аминам с возможно более низкой температурой кипения: от ТЭА – к ДМИА, от ДМИА – к ДМЭА, а в самое последнее время от ДМЭА – к ТМА. Переход к ДМЭА и в особенности к ТМА позволяет заменить сис-

тему "аэрозоль амина + носитель" системой "пар амина + носитель", т.е. превращает каталитический реагент в истинно газовую смесь. Применение низкокипящих аминов обеспечивает достижение целого комплекса преимуществ:

давление при продувке снижается в среднем в 2 раза, сокращается время продувки и время дополнительной продувки воздухом для удаления амина из стержня в нейтрализатор;

исключается жидкофазная конденсация амина в коммуникациях подачи и в стержневой смеси, благодаря чему отпадает необходимость подогрева парогазовой смеси в генераторе и в коммуникациях;

облегчается диффузия газового катализатора во все элементы стержня;

снижается остаточное количество амина в готовом стержне и, соответственно, выделение амина из открытого стержня в воздушную среду;

повышается каталитическая активность газовой смеси и за счет этого – скорость отверждения и прочность сразу после продувки;

снижается удельный расход амина на массу смеси, что дает экономические и санитарно-гигиенические преимущества;

уменьшаются расходы на утилизацию амина, возрастает срок службы нейтрализаторов.

Изменение реакционной способности при переходе к низкокипящему амину иллюстрируется сравнительными прочностными свойствами смесей:

Прочность на изгиб, МПа:

	сразу после продувки	через 1 ч выдержки	через 24 ч
ДМЭА	1,20	1,75	2,60
ТМА	1,75	1,90	2,60

При использовании ТМА отмечается возрастание влагостойкости стержней.

В настоящее время наиболее употребимым амином в зарубежной практике является ДМЭА. Переход к ТМА сдерживается необходимостью переоборудования генераторов (так как ТМА при 20 °С – газ, а не жидкость) и более сильно выраженным запахом ТМА.

В лабораторных условиях расход амина составляет 0,05...0,10 г/кг стержневой смеси, в производственных – в зависимости от массы и конфигурации стержня – 0,2...1,5 г/кг смеси (0,3...1,0 см³/дм³ смеси). Предвари-

тельный нагрев воздуха до 40...65 °С способствует повышению каталитической активности газового реагента.

Нейтрализация отработавших аминов происходит, как правило, в растворе серной кислоты с образованием экологически безопасной соли сернокислого аммония.

Амины легко воспламеняются, к средствам их тушения относятся вода и СО₂. Будучи щелочами, амины разъедают медь, алюминий, цинк, олово и их сплавы. Поэтому вся арматура для подачи и удаления амина выполняется из сталей.

Связующие для Cold-box-amin-процесса выпускаются всеми ведущими фирмами мира, обслуживающими литейное производство, причем их марочная номенклатура насчитывает много наименований. Так, фирмой Ashland выпускается по 5...6 компонентов 1 и 2 марок "Isocure" с различными цифровыми индексами (например, Isocure 308, 315 – компонент 1, Isocure 606, 608, 610, 612 – компонент 2, Isocure 700, 702 – аминные катализаторы, соответственно ТЭА и ДМЭА), фирмой Hüttenes-Albertus (Германия) выпускается до 12 марок связующих и т.д.

В России ТОО "Полион-П" освоено производство двухкомпонентного связующего "Полифам-1", в качестве каталитического реагента используют смесь паров ТЭА с осушенным воздухом, причем ТЭА применяют в виде технического продукта по ГОСТ 9966–88.

Согласно производственному опыту, накопленному в США, к кварцевому песку предъявляются следующие требования: глиносодержание не более 0,6 %, коэффициент угловатости зерен менее 1,4, влажность не более 0,2 %, рН водной вытяжки из песка 6,5...7,0 (соответствует содержанию в песке оксидов щелочных и щелочноземельных металлов не более 0,2...0,3 %). Французские специалисты фирмы Pount-a-Mousson предъявляют к песку еще более жесткие требования: глиносодержание не более 0,3 %, влажность не более 0,1 %. Температура песка не должна быть более 25...30 °С, иначе возникают дополнительные проблемы с живучестью смесей. Наряду с кварцевыми песками возможно использование цирконовых, хромитовых, дистен-силлиманитовых зернистых концентратов с влажностью не более 0,2 %.

Для предупреждения образования ситовидной пористости и ужимин в отливках в смесь вводят 0,1...0,7 % оксида железа Fe₂O₃, например, в виде железистого пигмента.

К вспомогательным материалам для Cold-box-amin-процесса относятся клей-расплав для склейки отдельных частей стержней, разделительное покрытие для оснастки и средство для очистки стержневых ящиков.

Комплекс оборудования для изготовления стержней включает смесеприготовительный агрегат; систему раздачи готовой смеси в приемные бункера над стержневыми машинами; пескострельные или пескодувные машины; систему осушки и подачи сжатого воздуха для настрела (наддува) смеси в стержневой ящик с одновременным ее уплотнением, первичной продувки стержня (когда воздух является носителем амина) и вторичной продувки стержня для удаления амина в нейтрализатор; генератор для подготовки воздушно-аминной или газо-аминной смеси; коммуникации для газового реагента; скруббер для нейтрализации отработавшего газа.

Приготовление песчаной смеси осуществляют, как правило, в смесителях непрерывного действия или в быстроходных смесителях лопастного типа. С учетом несколько ограниченной живучести смеси (2...3 ч) целесообразно приготавливать не слишком крупные разовые порции смеси, компенсируя это большей частотой смесеприготовления (2–3 раза в смену). Раздача смеси в приемные резервуары пескострельных машин производится автоматически с помощью закрытых кубелей.

Как уже отмечалось выше, с целью ограничения попадания токсичных аминов в воздушную среду герметизируется вся технологическая цепочка изготовления стержней: генератор – коммуникации – пескострельный резервуар – стержневой ящик – коммуникации – нейтрализатор.

Давление наддува смеси в оснастку составляет 0,2...0,3 МПа; более высокое давление наддува неприемлемо, так как будет сопровождаться сильным ударом смеси о стенку ящика, что приведет к частичному переходу связующего на стенку и, соответственно, к прилипанию смеси к оснастке. В качестве разделительных смазок, наносимых на металлическую оснастку, рекомендуются растительные масла.

Длительность продувки каталитическим реагентом составляет от 2...15 с (для ТЭА в сухом воздухе) до 0,2...2,0 с (ДМЭА или ТМА в N₂ или в CO₂). Продувку каталитическим реагентом осуществляют через коллектор, переходящий в нагнетательные трубки. Трубки должны быть расположены над участками самых глубоких секций стержня. Чем больше масса стержня, тем больше должен быть диаметр нагнетательных

трубок; так, для стержня массой 9 кг диаметр трубки должен быть не менее 16 мм. При формировании стержней узкого длинного профиля хорошие результаты дают щелевидные нагнетательные отверстия в сечении контакта коллектора и стержня. Вообще, чем больше площадь входа газа, тем лучше. Площадь выходного коллектора должна быть не более 70 % площади входа газа. Необходимо обеспечить герметизацию при соединении двух половин стержневого ящика, а также в местах примыкания к ящику входного и выходного коллекторов, что достигается с помощью мягких уплотнений из специально подобранных инертных материалов.

Продувка смеси в оснастке осушенным воздухом позволяет распределить амин по всему объему стержня и затем удалить его в нейтрализатор. Продувку осуществляют под давлением 0,20...0,28 МПа, длительность продувки 5...20 с. Целесообразен подогрев воздуха до 40...65 °С, что способствует повышению прочности стержня и более полному освобождению его от амина.

Сразу после первичной продувки каталитическим реагентом стержень приобретает 60...70 % конечной прочности, причем отверждается одновременно по всему объему, что исключает его коробление и деформацию при извлечении из оснастки. Удельная скорость отверждения определяется как частное от деления массы стержня на время его отверждения (первичное) и составляет: для компактных объемных стержней 3...16 кг/с, для тонких плоских стержней 1,4...3,0 кг/с.

Общий цикл изготовления стержня от момента подачи смеси в ящик до извлечения стержня из оснастки зависит от массы и сложности стержня и типа каталитического реагента. Так, по данным начала 1980-х гг., цикл изготовления стержней картера V-образного 8-цилиндрового двигателя в 9-местных стержневых ящиках на автоматах Shalco System составлял 55 с (по опыту Ford Motor Co., Кливленд, США). Дальнейший прогресс в области технологии обусловил существенное сокращение цикла: так, при получении жакетных полуформ размером 760×1020×180 мм с использованием каталитического реагента "ДМЭА + N₂" при температуре продуваемого воздуха 65 °С цикл изготовления составил всего 36 с (из литейной практики США). По данным фирмы Ashland, стержень массой 230 кг (типа колокола) отверждается газовой смесью "ДМЭА + азот" в течение 15 с, стержень массой 34 кг (для картера коробки передач) – за 10 с.

Максимальный размер стержневого ящика составляет порядка 1200×1200 мм, масса стержней – от 1...2 кг до 250...300 кг.

Технология обеспечивает возможность высокоточного изготовления стержней сложной конфигурации с тонкими ажурными сечениями, например, для водяных рубашек блока цилиндров и коллекторов легковых автомобилей, корпусов гидроаппаратуры, рабочих и направляющих колес погружных насосов и т.п., в том числе изготовления моноблоков стержней. При этом отклонения от чертежных размеров не превышают 0,3 мм.

После извлечения стержня из ящика помимо общей очистки ящика необходима операция очистки его вент – сжатым воздухом под давлением до 0,7 МПа. Стержни окрашивают, для чего применяют как водные, так и самовысыхающие противопопригарные покрытия. Эта операция желательна для усиления эррозионной стойкости стержней при заливке чугуна.

Гладкая поверхность чугуновых отливок достигается за счет выделения в зоне контакта "металл–стержень" тонкого слоя блестящего углерода, основным источником которого являются продукты термодеструкции компонента 2 (полиизоцианата). В тоже время блестящий углерод иногда приводит к образованию дефекта типа складчатости на поверхности отливок – в этом случае выход блестящего углерода ограничивают путем введения в смесь добавок Fe_2O_3 .

Введение в жидкий металл нитридообразующих добавок (на основе Ti и Zr) снижает опасность появления ситовидной пористости в отливках. В этом же направлении действует и упомянутая добавка в смесь Fe_2O_3 , например, в виде железоокисного пигмента.

Определенную проблему представляет выбивка стержней по Cold-box-amin-процессу из цветного литья. Решение этой проблемы, помимо возможности использования в качестве основы компонента 1 менее термостойкой полиэфирной смолы, заключается в снижении общего содержания связующего до 1 %, доведении массового соотношения компонентов 1 и 2 до 60:40, пропускания сжатого воздуха через остывающий стержень в отливке и термообработке алюминиевой отливки вместе со стержнем при температуре не менее 370 °С.

К преимуществам Cold-box-amin-процесса (по сравнению с технологией "горячие ящики") относят:

- повышение точности отливок на 1–2 класса и, соответственно, уменьшение припусков на обработку на 10...20 %;
- высокое качество литых поверхностей;

- возможность полной автоматизации изготовления стержней;
- снижение на 20...30 % потерь от брака отливок;
- снижение расхода энергии более чем в 10 раз;
- улучшение экологической обстановки и условий труда в стержневых отделениях.

В тоже время эта высококлассная технология требует исключительной четкости организационных решений, высокой культуры производства и больших капитальных вложений для ее осуществления. Еще раз укажем на необходимость безоговорочного выполнения таких требований, как высокое качество песка, минимизация влагосодержания в песке и сжатом воздухе, высокая точность дозировок – особенно это касается соблюдения заданной концентрации паров амина в газе-носителе.

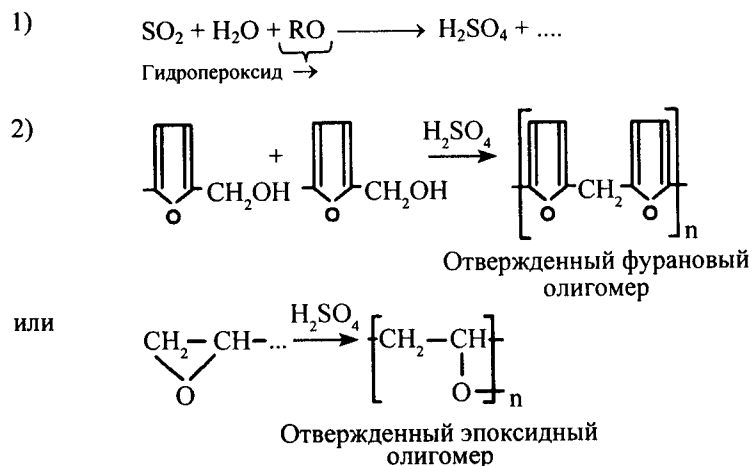
Некоторые "узкие места" процесса, такие как ограниченная живучесть смеси (2...3 ч), разупрочнение стержней при хранении в условиях высокой относительной влаги воздуха, потенциальная опасность возникновения дефектов чугуновых отливок типа "черных пятен" (по вине блестящего углерода), просечек и ситовидной пористости, недостаточно легкая выбивка стержней из цветного литья, успешно преодолеваются по мере дальнейшего развития технологии. Показателем высокой оценки Cold-box-amin-процесса является тот факт, что в литейных цехах Европы и США массового, крупносерийного и серийного производства от 60 до 80 % литья изготавливают со стержнями, выполненными по этой технологии. Ясно обозначена тенденция привлечения данного процесса для изготовления жакетных форм.

В России предприятиями, внедрившими Cold-box-amin-процесс, являются ОАО "ГАЗ", ОАО "Заволжский моторный завод", ОАО "Протон – Пермские моторы", литейный завод концерна "Зингер" (г. Подольск). Комплексную поставку оборудования со сдачей процесса "под ключ" осуществляет в России немецкая фирма LAEMPE, то же в отношении материалов российского производства и всех аспектов технологии входит в компетенцию отечественной фирмы ТОО "Полион-П". Капитальные затраты могут быть существенно снижены при переоборудовании российских автоматов для технологии "горячие ящики" под Cold-box-amin-процесс – этими вопросами занимается БелНИИЛит (г. Минск, республика Беларусь).

Модификацией описанного выше процесса является COLD-box-plus-процесс, предусматривающий нагрев оснастки до 70...80 °С, что повышает стабильность стержней в условиях высокой влажности, увеличивает их поверхностную прочность и снижает склонность к образованию ужимин.

2.3.2.2. SO₂-процесс

Процесс основан на отверждении фурановой или эпоксидной смолы под действием H₂SO₄ в момент ее образования после продувки уплотненной смеси в оснастке сернистым ангидридом (SO₂). Образование H₂SO₄ происходит вследствие окисления SO₂ пероксидом по схеме:



Подобно отдувке амина из стержней, как это делается в Cold-box-amin-процессе, непрореагировавший SO₂ посредством продувки смеси в оснастке сжатым воздухом удаляется из стержня и направляется в нейтрализатор, где, попадая в щелочной раствор, превращается в сульфит натрия или калия. Однако образующаяся в стержне H₂SO₄ из стержня не отгоняется; в процессе термодеструкции с ее участием происходит образование сероорганики и сероводорода, загрязняющих воздушную среду заливочного и выбивного участков.

Наиболее эффективна продувка под давлением около 0,4 МПа с превращением жидкого (баллонного) SO₂ в газ, который продувается через смесь в оснастке в токе носителя – сухого сжатого воздуха, подаваемого под тем же давлением. В жидком состоянии сернистый ангидрид (техническая марка 2213 по ГОСТ 2918–79) текуч, бесцветен, имеет температуру кипения –10 °С и резкий неприятный запах. Вследствие высокой скорости диффузии (превышает скорость диффузии воздуха в 30 раз и ТЭА или ДМЭА – в 5 раз) "разбавленный" SO₂ легко проникает во все элементы стержня. За операцией продувки обязательна операция

очистки путем пропускания через стержень осушенного холодного или горячего воздуха и нейтрализации отработавшего SO₂.

Примерами органических гидропероксидов являются пероксид этилметилкетона, гипериз (табл. 2.28), пероксид бензоила и др. Пероксид водорода (H₂O₂) использовался только на начальной стадии развития

2.28. Характеристика пероксидов

Показатели состава и свойства	Пероксид этилметилкетона (ТУ 6-01-465–80)	Гипериз (ТУ 38-10293–82)
Химическая природа	Смесь гидропероксидов C ₈ H ₁₈ O ₄ , C ₈ H ₁₈ O ₅ , C ₈ H ₁₆ O ₄ , C ₈ H ₁₈ O ₆ с преобладающей формой C ₈ H ₁₈ O ₆ в среде дибутилфталата	Гидропероксид изопропилбензола технический – промежуточный продукт в производстве фенолацетона
Молярная масса для основного продукта, г/моль	210	152
Внешний вид	Бесцветная маслянистая жидкость с резким запахом	Прозрачная маслянистая жидкость желтого цвета с запахом, напоминающим озон
Плотность (20 °С), г/см ³	1,060 ± 0,010	1,062
Массовая доля основного гидропероксида, %	–	≥ 89
Массовая доля активного кислорода, %	9,1...9,3	–
Показатель преломления (рефракции) (20 °С)	1,4620...1,4670	≥ 1,5235
Водородный показатель	≥ 4,2	–

Продолжение табл. 2.28

Показатели состава и свойства	Пероксид этилметилкетона (ТУ 6-01-465-80)	Гипериз (ТУ 38-10293-82)
Общая характеристика пожаро- и взрывоопасности	Горючая, легковоспламеняющаяся и взрывоопасная жидкость (категория А по противопожарным нормам, класс В-1а по взрывоопасности)	Группа взрывоопасных смесей по ГОСТ 12.1.011-78
ПДК, мг/м ³	45	1,0
Температура, °С: вспышки воспламенения самовоспламенения начала экзотермического разложения	45 — 130 50	80 82...113 (разлагается); 226 —
Взрывоустойчивость, °С	—	≤ 120
Упаковка и транспортировка	Полиэтиленовые бутылки вместимостью 30 л в барабанах из листовой оцинкованной стали	В ж/д цистернах мод. 15-1404 без нижнего слива вместимостью не более 45 м ³ , в бочках вместимостью не более 250 дм ³ и контейнерах до 6 м ³ (коррозионно-стойкая сталь), в полимерных бутылках и бидонах в специализированных стальных коробах

SO₂-процесса, так как с его применением не удастся получить живучесть смеси свыше 2...3 ч.

Расход гидропероксида 30...50 % массы смолы.

В качестве связующего используют фурановые смолы с мас. долей азота до 5 % (отливки из чугуна и медных сплавов) и до 8 % (алюминиевые отливки); связующее рекомендуется использовать в силанизированном виде. В процессе приготовления смеси пероксид предварительно смешивают со смолой.

Преимущества SO₂-процесса на фурановых смолах: высокая пескоудная текучесть смесей; длительная (свыше 24 ч) живучесть смесей; высокая термостойкость; легкая выбиваемость отливок из легких сплавов.

Недостатки SO₂-процесса: быстрая загрязняемость пескострельных резервуаров и оснастки характерным "черным" налетом; проблемы, связанные с использованием SO₂ (токсичность, запах, коррозионная активность).

Исключение загрязнения оборудования и оснастки достигается заменой фурановой смолы модифицированной эпоксидной (Ероху-SO₂-процесс).

В настоящее время Ероху-SO₂-процесс практически вытеснил первоначальный вариант процесса на фурановых смолах, за исключением немногочисленных случаев изготовления стальных отливок массового и крупносерийного производства.

Примером модифицированного эпоксидного связующего является Isoset 6004, гидропероксида – Isoset 6005 (Ashland, США), которые совмещают в массовом соотношении 1,3:0,7 при общем расходе 1,6 мас. ч. на 100 мас. ч. кварцевого песка. Продолжительность продувки SO₂ 1 с, продувки воздухом 10 с. Изменение живучести (по падению прочности) и кинетика прочностных изменений при твердении для смеси указанного выше состава показаны на рис. 2.17.

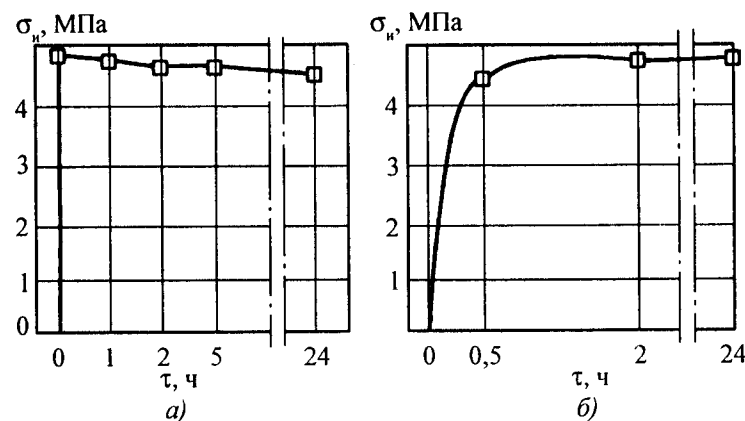


Рис. 2.17. Изменение живучести (а) и прочности (б) смеси по Ероху-SO₂-процессу: 100 мас. ч. кварцевого песка, 1,6 мас. ч. связующего (65 % Isoset 6004 + 35 % Isoset 6005) с продувкой SO₂ в течение 1 с:

а – время выдержки готовой смеси до изготовления образцов τ, ч;

б – время отверждения образцов τ, ч

Ероху-SO₂-процесс получил определенное распространение в США, в Европе его применяют мало; в целом он встречается примерно в 10 раз реже, нежели Cold-box-amin-процесс. Между тем, по ряду технологических параметров процесс, основанный на продувке SO₂, превосходит аминный процесс, в частности:

нет проблем с живучестью смесей, последняя составляет по меньшей мере 24 ч;

стержни обладают более высокой прочностью и более влагостойки; выбиваемость стержней по Ероху-SO₂ из чугунных отливок лучше, чем по Cold-box-amin;

смеси не содержат азота.

Причина недостаточной распространенности описываемого процесса заключается в трех его очевидно неустраняемых недостатках:

опасности обращения в литейном цехе с гидропероксидами – пожаро- и взрывоопасными продуктами;

опасности коррозии агрегатов и коммуникаций, рабочие поверхности которых контактируют с SO₂;

неблагоприятной экологической обстановке на заливочных и выбивных участках ввиду выделения в воздух сероорганических соединений и сероводорода.

Характерно, что первым внедренным в России процессом холодного отверждения с органическими связующими под воздействием газового реагента был Ероху-SO₂-процесс: во второй половине 1980-х гг. эта технология была освоена в литейном цехе основного производства ОАО "КАМАЗ", где она успешно применяется и по настоящее время. Первичная разработка технологии применительно к условиям отечественного литейного производства была осуществлена ВНИИЛИТМАШ, затем ТОО "Дистен"; связующее "Эпак-1" выпускает ТОО "Полион-П". Но этот опыт применения остается у нас пока единственным.

2.3.2.3. FREE-RADICAL (FRC)-процесс

Процесс FREE-RADICAL (FRC) применяется преимущественно в США наряду с Ероху-SO₂-процессом, ниже мы ограничимся его кратким описанием.

Разработан фирмой Ashtand в 1983 г. и основан на быстросрадикальной полимеризации ненасыщенных полимеров (акриловая или эпоксиакриловая полиэфирная смола или олигомеры винил-ненасыщенного уретана со связями $\begin{array}{c} | \\ -C = C- \\ | \end{array}$); при этом SO₂ в отличие от ранее описанного

SO₂-процесса служат инициатором радикальной полимеризации.

Компоненты 1 (эпоксиакриловая смола) и 2 (гидропероксид) реагируют друг с другом только в присутствии SO₂. С учетом их низкой вязкости, пониженного содержания (1,2 мас. ч. на 100 мас. ч. песка) и отмеченной инертности в отношении друг к другу текучесть смеси очень высокая, а давление ее наддува в оснастку невелико, составляя 0,20...0,35 МПа. По изложенным причинам живучесть смеси практически неограниченна (более 96 ч), исключаются потери смеси по вине просроченной живучести. Ввиду взаимодействия компонентов только в среде SO₂ температура песка не оказывает существенного влияния на живучесть и может находиться в диапазоне 15...38 °С без ущерба для производительности и технологичности.

В процессе кратковременной (0,5...5,0 с) продувки SO₂ смесь затвердевает почти мгновенно, при этом отсутствуют побочные продукты реакции отверждения, что обеспечивает отсутствие загрязнений на рабочих поверхностях оснастки и высокую скорость возврата ящика для осуществления следующего цикла.

Воздух для наддува смеси в ящик и для вытеснения SO₂ из стержня в нейтрализатор должен быть осушен, так как влага приводит к падению прочности.

Примерами связующих по FRC-процессу являются выпускаемые фирмой Ashland компонент 1 ISOSET 4304 и компонент 2 (гидропероксид) ISOSET 4305.

2.3.2.4. БЕТА-SET-процесс

БЕТА-SET-процесс, разработанный фирмой Borden (Англия) в начале 1980-х гг., основан на быстром отверждении смеси в холодной оснастке при продувке парами метилформиата.

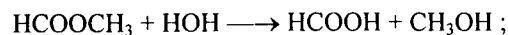
Связующее – щелочной резольный полифенолят – аналогично применяемому в описанном выше ALPHA-SET-процессе.

Используемый для продувки реагент – метилформиат (метилвый эфир муравьиной кислоты) HCOOCH₃ – прозрачная бесцветная жидкость со сладковатым эфирным запахом, ρ (20 °С) = 0,975 г/см³, температуры, °С: плавления (–99), кипения 31,5, вспышки (–19) растворимость в воде (20 °С) = 30,4 %, устойчив на воздухе, легко воспламеняется, обладает слабо выраженным общенаркотическим действием. Граница взрывоопасности в смеси с воздухом 5...23 об. доля, %.

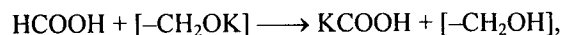
ПДК на пары метилформиата (МФ) в воздухе рабочей зоны в России не установлены, что свидетельствует не столько о его малотоксичности,

сколько о неостребованности вплоть до последнего времени в качестве основного продукта большой химии. При расчете общеобменной вентиляции можно исходить из ПДК, установленных для близкого к МФ по своей химической природе метилацетата (100 мг/м^3). В США норма содержания паров МФ составляет 100 млн^{-1} , что также соответствует значению 100 мг/м^3 .

Химизм процесса отверждения аналогичен таковому в ALPHA-SET: сначала МФ подвергается гидролизу в водощелочной среде с образованием муравьиной кислоты и метанола:

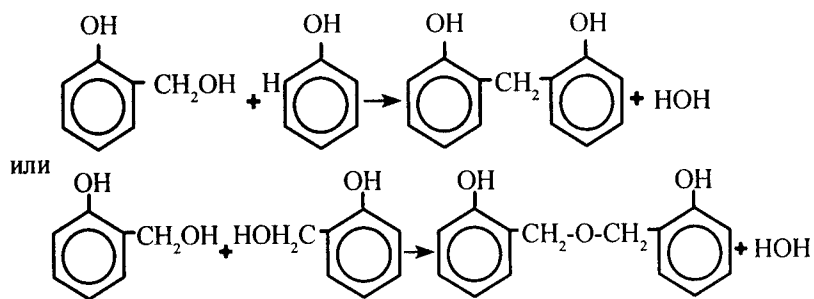


далее муравьиная кислота нейтрализует фенолятные группы фенольных ядер, превращая их в реакционноспособные метилольные, а сама переходит в форму соли – формиата калия:



где $[-\text{СН}_2\text{ОК}]$ – фенолятная группа, образовавшаяся в процессе синтеза смолы с участием фенола, формальдегида и избытка гидроксида калия, а $[-\text{СН}_2\text{ОН}]$ – метилольная группа.

Метилольные группы взаимодействуют с активными атомами водорода в орто- и пара-положениях фенольных ядер или друг с другом, обеспечивая сшивку ядер:



Окончательными продуктами реакции являются сшитые макромолекулы смолы, метанол (в виде жидкости или пара) и формиат калия (в виде твердой инертной соли).

Содержание связующего составляет 1,5...2,5 мас. ч. на 100 мас. ч. кварцевого песка; живучесть такой смеси (до продувки) составляет в среднем 4 ч.

Расчетная доза жидкого МФ при нагреве в пневмоиспарительном генераторе легко переходит в состояние пара и подхватывается потоком сжатого воздуха; данную паро-газовую смесь используют для продувки стержневой смеси в оснастке.

Подача стержневой смеси в оснастку может осуществляться пескострельным или пескодунным способом, но может производиться и свободной засыпкой с последующим уплотнением вибрацией или трамбовками.

Паровоздушная смесь содержит обычно по объему 60 % паров МФ, остальное – воздух; допускается применение неосушенного сжатого воздуха. Время продувки в зависимости от массы стержня составляет, как правило, от 10 до 30 с. Для достижения оптимальных прочностных результатов скорость и давление паровоздушной смеси не должны быть чрезмерными: давление не должно превышать 0,05...0,075 МПа, а длительность контакта МФ со связующим в микрообъемах смеси должно быть не менее 0,5 с. Реальный расход МФ почти всегда превышает теоретический (25...30 % на массу связующего), составляя в некоторых случаях до 50 %. Желательно использовать стержневые ящики с плотно закрывающимся разъемом, что позволяет сократить потери МФ и время продувки. Также желательна дополнительная продувка смеси воздухом для удаления из нее избытка МФ, так как последний при длительном контакте может привести к размягчению стержня или формы.

Малотоксичность МФ, с одной стороны, избавляет от необходимости полной герметизации газового потока подобно тому, как это имеет место при продувке аминами или SO_2 . Но, с другой стороны, это приводит к большому объему выделений МФ в воздушную среду стержневого участка и к его безвозвратным потерям. Для поддержания условной нормы, безопасного содержания МФ в воздухе рабочей зоны (не более 100 мг/м^3) должны использоваться средства приточно-вытяжной и общеобменной вентиляции.

Уровень достигаемой прочности в 1,5...2 раза ниже, чем в процессах с продувкой аминами или SO_2 .

К преимуществам описываемой технологии относятся хорошее качество литых поверхностей (сталь, чугун, цветные сплавы), отсутствие N и S в связующем, незначительное термическое расширение смеси, отно-

сительная влагостойкость, более легкая (по сравнению с Cold-box-amin и Ероху-SO₂) выбиваемость и возможность достижения экологически благоприятных условий на формовочных и стержневых участках.

Устанавливая область применения BETA-SET-процесса, следует исходить из положения, что для массового и крупносерийного изготовления стержней технологии Cold-box-amin, Ероху-SO₂ и FRC находятся вне конкуренции прежде всего благодаря одновременности отверждения стержня по всему объему и высокому уровню прочности, достигаемой сразу после продувки и на завершающем этапе отверждения. Однако это очень дорогостоящие технологии, и для относительно небольших серий стержней их применение становится уже экономически неоправданным. Это естественным образом определяет область рационального существования рассматриваемого процесса.

Примерами импортных материалов по BETA-SET-процессу служат смола BETA-SET В 1 и метилформиат BETA-SET ВН 50 (Furtenbach, Австрия).

В России смолу для данной технологии выпускает и поставляет ОАО "Уралхимпласт" (г. Н. Тагил) – смола ФСМ-Б (ТУ 2223-010-55778270–2001). Метилформиат поставляется фирмой "Диней" (г. Санкт-Петербург).

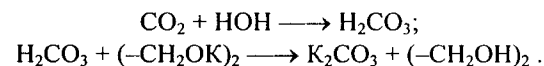
Предприятиями, внедрившими и использующими BETA-SET-процесс, являются ЗАО "Армагус" (г. Гусь-Хрустальный, Владимирской обл.), ОАО "Металлитмаш" (г. Коломна, Московской обл.), ЗАО "Челябинские строительные-дорожные машины" (г. Челябинск), ОАО "Оскольский" 3-д металлургического машиностроения" (г. Старый Оскол, Белгородской обл.).

2.3.2.5. Resol-CO₂ (Феноху-CO₂)-процесс

Этот процесс разработан в США и в Германии сравнительно недавно – в 1987 г., а его практическое освоение приходится уже на 90-е гг.

Связующее представляет собой глубоко ощелаченную резольную фенолоформальдегидную смолу – принципиально того же типа, что и в процессах ALPHA- и BETA-SET. Отверждение происходит путем продувки через смесь в оснастке углекислого газа (CO₂). Очевидным является также принципиальное сходство в механизмах отверждения Resol-CO₂ и, например, BETA-SET-процессов: в последнем метилформиат, гидролизуясь, выделял муравьиную кислоту, которая нейтрализовала фенолят-ные группы фенольных ядер, превращая их в активные метилольные; в

Resol-CO₂-процессе нейтрализация фенолятных групп происходит за счет образующейся при продувке CO₂ угольной кислоты:



В результате нейтрализации угольной кислотой показатель pH смолы изменяется с 14 до 10.

При отмеченном принципиальном сходстве щелочных полифенолятов, применяемых в Resol-CO₂, в ALPHA- и BETA-SET-процессах, они все же имеют довольно существенные качественные и количественные различия:

Молярные отношения:	Resol-CO ₂	BETA-SET
фенол/формальдегид	1:2,3	1: (1,9...2,0)
КОН/фенол	2:1	(0,6...0,8):1
pH смолы	14	12,5...13,0

В состав щелочного полифенолята в Resol-CO₂-процессе входят специальные добавки, без которых невозможно получить приемлемые показатели прочности смесей: 9...10 % (на массу связующего) комплексобразователя, в качестве которого, как правило, выступает бура Na₂B₄O₇·10H₂O, 2...5 % (на массу связующего) модификатора в виде алкилэфира гликолей, обычно моно- или диметилкарбитола. Иногда в связующее добавляют спиртовой растворитель (метанол, этанол, сорбитол и др.).

Примерами связующих по описываемой технологии являются смолы Ecolotec (Foseco, Англия), Novanol (Kernfest Südchemie Ashland, Германия), Carbophen (Hüttenes-Albertus, Германия). Английское связующее Ecolotec характеризуется следующими показателями:

вязкость (25 °С) – 400...650 МПа·с;

плотность (20 °С) – 1,4 г/см³ (нехарактерный для резолов высокий удельный вес связан с избытком КОН в составе смолы);

массовая доля, %:

свободного фенола – менее 0,1;

свободного формальдегида – менее 0,3;

срок хранения – 6 мес.

Стержневая смесь содержит 2,5...3,0 мас. ч. смолы на 100 мас. ч. кварцевого песка. Она может подаваться в оснастку как пескострульно-пескодувным способом, так и свободной засыпкой с последующим механическим уплотнением.

CO₂ как отвердитель давно уже освоен литейным производством (смеси на жидком стекле). Важнейшее преимущество CO₂ – его практическая нетоксичность; CO₂ может причинить неприятность для здоровья лишь как вытеснитель кислорода во вдыхаемом воздухе, что происходит, например, в замкнутых пространствах при отсутствии вентиляции. Во всяком случае, ПДК на CO₂ в России отсутствуют, в США существует норма 9000 мг/м³, в Англии – 5000 мг/м³ при действии в течение 8 ч и 10000 мг/м³ при действии в течение 10 мин.

Как свидетельствует практика, важнейшую роль для Resol-CO₂-процесса играют способы и режимы продувки CO₂. Прежде всего для нормальной фильтрации CO₂ сквозь объем песчаной смеси необходима оптимальная степень ее уплотнения, достигаемая при настреле или наддуве смеси в оснастку: одинаково плохо как недо-, так и переуплотнение. Оптимум давления при подаче смеси в оснастку должен составлять 0,2...0,5 (0,35) МПа.

CO₂ должен пройти через весь объем стержня. Нельзя допустить, чтобы газ прошел кратчайшим путем и вышел из ящика прежде, чем какие-то объемы смеси успеют вступить с ним в реакцию. В связи с этим очень важно технологически правильное размещение вент на участках оснастки, наиболее удаленных от вдувного отверстия на плите (по ладу ящика), и в углублениях ящика. Избыточное количество вент вредно, так как CO₂ будет быстро уходить через них в воздух.

Для эффективного протекания быстрого отверждения продувка CO₂ должна быть медленной, а давление подаваемого газа – невысоким, В зависимости от массы стержня время продувки составляет 15...60 с, давление продувки 0,10...0,15 МПа, расход CO₂ от 20 до 140 л/мин (расходная масса CO₂ обычно составляет 0,35...0,85 % массы стержня). При отверждении стандартного цилиндрического образца (диаметром и высотой 50 мм) достаточно давления продувки 0,035 МПа при расходе CO₂ 6 л/мин и времени продувки 30...60 с. Отверждающее действие CO₂ усиливается, когда температура продуваемого газа составляет 25...30°C.

Практическая отработка процесса доказала эффективность следующего способа продувки: CO₂ медленно вытесняет воздух из стержня и заполняет его межзерновой объем, после чего смесь в оснастке выдерживается под статическим давлением CO₂. Для осуществления данного способа стержневой ящик со смесью ставят в сборный ресивер, объем свободной полости которого (после установки стержневого ящика) должен составлять 50...100 % объема рабочей полости стержневого ящика. Ресивер снабжен системой выпускных труб с клапанами соленоидного типа. Время продувки CO₂ (вытеснения воздуха) и время выдержки стержня

под статическим давлением CO₂ соотносятся примерно как 1:3; например, время продувки 5...15 с, время выдержки под статическим давлением 0,07...0,14 МПа – 15...45 с.

Согласно другому способу применяют оснастку без вент, стержневой ящик накрывают плитой с форсунками, которые снабжены клапанами, автоматически закрывающимися и открывающимися в зависимости от газового давления. CO₂ нагнетают в ящик под небольшим избыточным давлением, перекрывают клапана и выдерживают стержневую смесь под статическим давлением, далее открывают клапана и выпускают CO₂ наружу. Важно при этом, чтобы в стержне не было "мертвых зон" с недостаточным поступлением CO₂.

Очевидно, что оба описанных способа целесообразно применять при достаточной серийности изготавливаемых стержней. Способ с применением ресивера позволяет отверждать стержни нескольких типоразмеров, но при этом существенно возрастает расход CO₂. Второй способ (с накладной плитой) позволяет получать стержни только одного типоразмера (для каждого типоразмера изготавливается своя накладная плита), но более экономичен по расходу CO₂.

Для стержней и, возможно, безопочных форм единичных и мелких серий указанные способы не применимы (или, по крайней мере, трудно применимы). В этих случаях приходится использовать способ "открытой продувки CO₂" с соблюдением описанных выше особенностей, связанных с медленной и продолжительной продувкой газа под небольшим избыточным давлением. Цеховым технологом придется немало потрудиться над рациональным размещением вент в оснастке. Подспорьем могло бы послужить компьютерное моделирование газовых потоков в стержневой массе при различных типоразмерах стержневой оснастки.

Для Cold-box-amin-процесса рациональное соотношение суммарных сечений для выхода газа из оснастки к суммарному входному сечению составляет, по данным литературы, порядка 0,7. Очевидно, для ФЕНОК-СИ-CO₂-процесса – это соотношение должно быть еще ниже – до 0,5.

В случае "открытой продувки" также целесообразно использовать накладную плиту – без каких-либо клапанов, но с рядом отверстий для сопел подачи CO₂. При этом габаритные размеры плиты могут существенно превышать габаритные размеры оснастки "в свету", что позволит изготавливать с ее помощью стержни многих типоразмеров.

Живучесть смесей по описываемому процессу составляет 4...6 ч; во избежание обсыхания смеси с поверхности следует укрывать ее при хранении в коробе полиэтиленовой пленкой.

Стержни достаточной серийности можно изготавливать наиболее производительным пескострельным способом. Давление настрела смеси не

должно превышать 0,3...0,4 МПа во избежание образования в стержне воздушных пустот и отслаивания связующего на рабочей поверхности оснастки. Вполне возможно изготовление стержней свободной засыпкой смеси в оснастку с последующим уплотнением ее на вибростоле.

Смеси не склонны к прилипанию к металлической, пластмассовой или деревянной оснастке.

Разупрочнение стержней при их длительном хранении в условиях высокой относительной влажности воздуха (90 % и более) составляет 20...30 %; это существенно ниже, чем, например, в рядовых вариантах Cold-box-amin-процесса.

Возможно и желательно применение как водных, так и самовысыхающих и противопожарных покрытий.

Выбиваемость смесей из стальных и чугунных отливок является очень легкой.

Качество стальных и чугунных отливок, как правило, является весьма высоким (в связующем отсутствуют сера, фосфор, азот; само связующее обладает хорошей термостойкостью и малозагорчиво).

Однако себестоимость смесей с учетом повышенного содержания в них весьма дорогостоящего связующего, а также повышенного расхода CO_2 может оказаться достаточно высокой.

Из-за сравнительно невысокой прочности (порядка 2,0 МПа на сжатие) процесс применяют для стержней несложной конфигурации с массой от нескольких до 150 кг, а также для средних опочных форм.

Верхняя граница возможного распространения Resol- CO_2 -процесса соприкасается с областью применения BETA-SET-процесса. Resol- CO_2 несколько уступает BETA-SET по уровню прочности, но зато CO_2 гораздо дешевле, чем метилформиат, и совсем нетоксичен (напомним, что по данным США, ПДК составляют: на метилформиат – 100 мг/м³, на CO_2 – 9000 мг/м³). Что касается нижней границы, то конкурентоспособность Resol- CO_2 с ХТС на жидких отвердителях представляется в недалеком будущем весьма реальной – при условии, если будут найдены решения по усилению прочностных характеристик стержней после продувки CO_2 . Уже сегодня (по зарубежным данным) Resol- CO_2 -процесс повсеместно заменяет CO_2 -процесс на жидком стекле. Resol- CO_2 -процесс молод и, без сомнения, еще будет усовершенствован. Решающим для дальнейшего распространения этой перспективной технологии будет критерий практики.

В России данный процесс внедрен на предприятиях ЗАО "Петрозаводскмаш" (г. Петрозаводск), ОАО "ЛМЗ" (г. Санкт-Петербург), Уралвагонзаводе (г. Н. Тагил), "Икар" (г. Курган).

2.3.3. Органические связующие композиции, отверждаемые в нагреваемой оснастке

Процесс изготовления стержней в нагреваемой оснастке (за рубежом – Hot-box-процесс) в 60-х гг. XX в. революционизировал сферу массового и крупносерийного производства стержней, дав мощный импульс дальнейшему развитию литейно-заготовительной базы автомобилестроения, тракторостроения, производства гидроаппаратуры и т.п. В настоящее время в технически развитых странах Hot-box-процесс уходит в прошлое, будучи существенно потеснен процессами, основанными на очень быстром отверждении смеси в холодной оснастке. "Холодные" процессы обеспечивают достижение более высокой производительности (цикловой и общей), сокращение брака отливок, снижение энергозатрат и обладают несравненно более высокой экологической безопасностью; в итоге выпуск отливок по "холодной" и "горячей" технологиям соотносится как 5:1, и это соотношение неуклонно возрастает.

В России процесс по горячим ящикам остается пока преобладающим в массовом и крупносерийном производстве отливок, однако и у нас будущее, несомненно, за "холодными" процессами.

В качестве связующих используются синтетические смолы – продукты конденсации формальдегида с карбамидом и/или фенолом и/или фурфуроловым спиртом.

Ускорителями горячего отверждения служат кислые соли преимущественно латентного действия, т.е. с низкой каталитической активностью (кислотностью) при нормальной температуре и с повышенной – при нагреве в условиях отверждения в горячей оснастке. Особенности процесса:

связующее должно обеспечивать прочность горячему стержню, необходимую для его извлечения из нагретой оснастки в заданное время и без деформации; для стержней сложной конфигурации "горячая прочность", как правило, должна быть не менее 0,2 МПа при растяжении;

процесс доотверждения связующего осуществляется на воздухе после извлечения стержня из нагретой оснастки и сопровождается ростом прочности стержня. В зависимости от конфигурации и условий использования "холодная прочность" должна находиться в пределах 1,8...2,5 МПа при растяжении.

Перечень основных смоляных связующих горячего отверждения и рекомендуемых для них катализаторов приведен в табл. 2.29.

2.29. Смоляные связующие и катализаторы горячего отверждения

Смоляное связующее	Катализаторы горячего отверждения			Область применения	Примечание
	Марка (ГОСТ или ТУ)	Наименование или марка	Химическая природа		
Смола					
Карбамидофурановая	КФ-90 (ТУ 6-05-1785-83)	КЧ-41 (ТУ 6-05-1950-83)	Водный раствор азотнокислой меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (25...30 %), лигносульфоната технического (кальций-натриевого) и карбамида	20...25	КЧ-41 может поставляться комплектно с КФ-90
Карбамидофурановая	КФ-40М	КЦ-32 (ТУ 6-05-1950-83)	Водный раствор азотнокислой меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (13...17 %), лигносульфоната технического (кальций-натриевого)	25...30	КЦ-32 может поставляться комплектно с КФ-40М
Карбамидофурановая	КФ-35	КЦ-51 (ТУ 6-05-1950-83)	Водный раствор аммиачной селитры, лигносульфоната технического (кальций-натриевого), карбамида и уротропина	25...30	КЦ-51 может поставляться комплектно с КФ-35. На ОАО "ВАЗ" используют катализатор собственного приготовления в виде водного раствора азотнокислой меди

Продолжение табл. 2.29

Смоляное связующее	Катализаторы горячего отверждения			Область применения	Примечание
	Марка (ГОСТ или ТУ)	Наименование или марка	Химическая природа		
Смола					
Карбамидофурановая	БС-40 (ТУ 6-05-1750-77)	КЦ-32 (ТУ 6-05-1950-83)	См. выше	8...12	Катализатор КЦ-32 может поставляться комплектно с БС-40
Фенолформальдегидная	СФ-480 (ТУ 6-05-1813-77)	М-1 (ТУ 6-05-1813-77)	Карбамид – 30 %, хлористый аммоний – 10 %, хлорный хром (CrCl_3) – 10 %, вода – 50 %	20	М-1 поставляется комплектно с СФ-480
Карбамидоформальдегидная	КФ-МТ, КФ-Ж (ГОСТ 14231-88)	Водный раствор NH_4F или водный раствор шавелевокислого аммония	Концентрация 0,5...10 % или 0,5...2,4 %	3,5...20	Катализаторы отверждения приготавливает потребитель
		Борная кислота	H_3BO_3	5	
		Водный раствор шавелевой кислоты	Концентрация 9,0...9,5 %	8,0...12	То же
	МЗ (ТУ 6-05-1596-77)	Борная кислота	H_3BO_3	3,0...5,0	

Смоляное связующее	Катализаторы горячего отверждения			Область применения	Примечание
	Марка (ГОСТ или ТУ)	Наименование или марка	Химическая природа		
Смола Феноло-карбамидоформальдегидная	ФПР-24 (ТУ 6-05-1507-76) На ОАО "ВАЗ" ФПР-24 вводят в песчаную смесь совместно с КФ-90	ФС 26/6 (ТУ 6-05-1950-83)	Водный раствор карбамида, хлористого и бромистого аммония и уротропина	25...30	Отливки из чугуна, в том числе для блока цилиндров и коллекторов двигателей
	СФ-411 (ТУ 6-05-031-516-76)	М (ТУ 6-05-031-513-75)	Карбамид – 42 %, хлорид аммония – 10 %, тиокарбамид – 3 %, вода – 45 %, рН катализатора 6,15...6,35, содержание азота в катализаторе – до 24 %	24...28	Отливки из чугуна

ФС 26/6 поставляется комплектно с ФПР-24

Катализатор М поставляется комплектно с СФ-411

Смола КФ-90 – основное связующее при изготовлении стержней чугунных отливок на заводах автомобильной промышленности.

Для производства ответственных отливок из алюминиевых сплавов и бронзы применяют смолы КФ-35, КФ-40, БС-40. Характеристика смолы БС-40 была приведена выше (см. табл. 2.14), а смол КФ-90, КФ-35, КФ-40М – в табл. 2.30.

2.30. Свойства карбамидофурановых смоляных связующих горячего отверждения

Показатели смол (ТУ 6-05-1785-83)	Марка		
	КФ-90	КФ-35	КФ-40М
Химическая природа	Продукт конденсации карбамида с формальдегидом, модифицированный фурфуроловым спиртом		
Внешний вид	Подвижная жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета		
Мас. доля, %:			
сухого остатка	67...68	80...82	72...73
фурфуролового спирта	30...40	27...30	23...24
азота, не более	9,0	12,0	14,0
свободного формальдегида, не более	2,3	3,0	2,7
Условная вязкость [(20±1)°С, ВЗ-246, диаметр сопла 4 мм], с	13...17	≤ 25	25...45
Концентрация водородных ионов рН	7,0...9,0	7,8...9,0	7,8...9,0
Состав технологической пробы, мас. ч.	Песок ОбК02-100; смола 2,5; отвердитель КЧ-41 0,9	Песок ОбК02-100; смола 2,0; отвердитель КЦ-51 0,4	Песок ОбК02-100; смола 2,5; отвердитель КЦ-32 0,45
Горючесть	Горючий продукт		
Температура, °С:			
вспышки	102	–	104
воспламенения	110	–	108

Продолжение табл. 2.30

Показатели смол (ТУ 6-05-1785-83)	Марка		
	КФ-90	КФ-35	КФ-40М
Прочность на растяжение, МПа, для технологической пробы, не менее*: отверждение в течение 10 с при 220 °С: в горячем состоянии в холодном состоянии отверждение в течение 30 с при 220 °С: в горячем состоянии в холодном состоянии			
	0,19	0,18	0,16
	0,88	1,96	1,18
	0,36 1,96	0,31** 2,35**	0,31 2,35
Срок хранения, мес.	4	4	3

* Допускается снижение показателей до 5 % от нормы.
** Отверждение в течение 20 с.

В табл. 2.31 приведены свойства промышленно выпускаемых катализаторов горячего отверждения для смол, указанных в табл. 2.30.

2.31. Свойства катализаторов для карбамидофурановых связующих горячего отверждения

Показатели катализаторов (ТУ 6-05-1950-83)	Марка		
	КЧ-41	КЦ-32	КЦ-51
Химическая природа	Водный раствор технических лигносульфонатов (с кальциево-натриевым основанием), азотнокислой меди и карбамида		Водный раствор технических лигносульфонатов (с кальциево-натриевым основанием), аммиачной селитры, карбамида, модифицированный уротропином
Внешний вид	Подвижная жидкость темно-коричневого цвета		

Продолжение табл. 2.31

Показатели катализаторов (ТУ 6-05-1950-83)	Марка		
	КЧ-41	КЦ-32	КЦ-51
Условная вязкость [(20 ± 1) °С, ВЗ-246, диаметр сопла 4 мм], с	10...20	9...15	10...20
Плотность, г/см ³	1,30...1,38	1,12...1,20	1,24...1,28
Концентрация водо- родных ионов рН	1,0...1,8	1,2...2,0	6,5...8,5
Мас. доля азотно-кис- лой меди в пересчете на Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, %	25...30	13...17	—
Гарантийный срок хранения, мес.	6	6	6

Лучшими катализаторами являются растворы нитрата или хлорида меди. На основе нитрата меди выпускаются катализаторы горячего отверждения марок КЧ-41 и КЦ-32 (см. табл. 2.31). Водный раствор нитрата меди (ТУ 6-09-3757-74) приобретает рядом предприятий для приготовления катализатора собственными силами. Например, при использовании связующего в виде композиции смол КФ-90 и ФПР-24 готовят катализатор состава, мас. доля, %: 53...54 водного раствора Cu(NO₃)₂·3H₂O ($\rho = 1,37...1,41$ г/см³); 30 карбамида; 16...17 лигносульфонатов технических ($\rho = 1,14...1,16$ г/см³). Зависимость концентрации водного раствора нитрата меди от его плотности ρ приведена на рис. 2.18.

Преимущества катализаторов, включающих нитраты (хлориды) меди, заключаются в оптимальном сочетании живучести и "горячей" прочности смесей. Прочие варианты катализаторов (на основе нитратов и хлоридов алюминия, аммония и особенно подкисленных ортофосфорной кислотой лигносульфонатов) уступают с этой точки зрения солям меди.

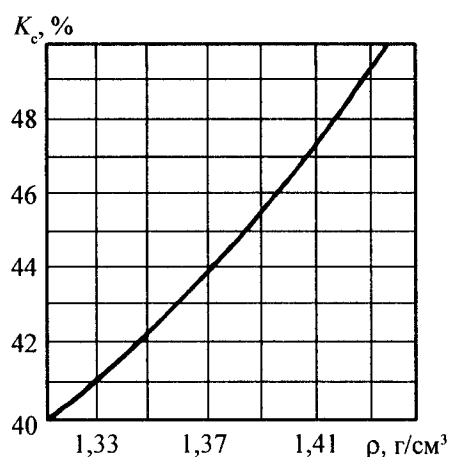


Рис. 2.18. Зависимость концентрации K_c водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ от его плотности ρ

В массовом производстве отливок помимо фурановых смол применяют фенолокарбаминоформальдегидные смолы ФПР-24 и СФ-411. Смола ФПР-24 используется как индивидуально, так и совместно со смолой КФ-90 (в массовом соотношении 1 : 1,5); в последнем случае добавление смолы ФПР-24 способствует повышению скорости горячего отверждения, росту "горячей" прочности и производительности стержневых автоматов.

Свойства фенолокарбаминоформальдегидных смол горячего отверждения приведены в табл. 2.33, а составы и свойства катализаторов горячего отверждения, применение которых предусмотрено для смол, указанных в табл. 2.33, – в табл. 2.34.

К фенолокарбамидным (карбаминофенольным) связующим горячего отверждения относятся также композиции карбамидных смол (КФ-МТ и др.) с фенолспиртами. Недостаток такого варианта связан со сложностью обеспечения двумя видами связующих с ограниченным сроком годности каждого при хранении. В известной мере это же относится к составной связующей композиции 20%-ного раствора карбамида в фенолспирте, которая должна готовиться у потребителя.

2.32. Фенолокарбамидные связующие горячего отверждения

Показатель	Марка	
	ФПР-24 (ТУ 6-05-1507-76)	СФ-411 (ТУ 6-05-031-516-76)
Химическая природа	Продукт конденсации фенола, карбамида и формальдегида в щелочной среде, модифицированный небольшим количеством фурфуролилового спирта	Продукт одностадийного синтеза фенола, карбамида и формальдегида (в молекулярном отношении 1:0,4...0,5:3,5) в щелочной среде
Условная вязкость [ВЗ-246, (20 ± 1) °С], с: диаметр сопла 4 мм То же при диаметре сопла 6,4 мм: в момент изготовления через 45 сут. хранения	– – 35...66 ≤ 150	45...120 – –
Мас. доля, %: свободного фенола свободного формальдегида азота	Не указано То же ≤ 8,0	≤ 7,0 ≤ 8,0 ≤ 8,0
Время желатинизации при 150 °С, с	–	250...330
Температура оснастки, °С	220...240	220...240
Прочность на растяжение, МПа, технологической пробы: 220 °С, 10 с: в горячем состоянии в холодном состоянии 220 °С, 30 с: в горячем состоянии в холодном состоянии	≥ 0,24 ≥ 1,76 ≥ 0,44 ≥ 1,96	0,14 1,08 0,37 2,16

Продолжение табл. 2.32

Показатель	Марка	
	ФПР-24 (ТУ 6-05-1507-76)	СФ-411 (ТУ 6-05-031-516-76)
Состав технологической пробы, мас. ч.	Песок Об1К02 100; смола 2,2; отвердитель ФС26/6 0,575	Песок 1К02Б-016А 100; смола 2,5; отвердитель М 0,5...0,6
Гарантийный срок хранения	45 сут.	2 мес.

2.33. Катализаторы горячего отверждения для фенолокарбамидных связующих

Состав и свойства катализаторов горячего отверждения фенолокарбамидоформальдегидных литейных связующих	Марка катализатора	
	ФС26/6 (ТУ 6-05-1950-83)	М (ТУ 6-05-031-513-75)
Марка связующего	ФПР-24	СФ-411
Состав катализатора, мас. доля, %:		
карбамид	44	45
хлористый аммоний	4,9	10
бромистый аммоний	3,2	—
вода	47,9	45
Внешний вид катализаторов	Жидкость светло-желтого цвета	Жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета
Мас, доля азота, %, не более	24	24

Примечание. Регламентированы: условная вязкость (ВЗ-246, диаметр сопла 4 мм) – для катализатора ФС 26/6 (10...13 с), плотность – для катализаторов ФС 26/6 (1,160...1,185 г/см³) и М (1,150...1,160 г/см³), показатель рН – для катализатора ФС 26/6 (6,4...7,2) и М (6...8).

В массовом и крупносерийном производстве стальных отливок для стержневых смесей, отверждаемых в нагреваемой оснастке, используют безазотистые фенолоформальдегидные связующие СФ-480, СФЖ-305 резольного типа (табл. 2.34). Вполне возможно с этой же целью использование холоднотвердеющих фенолофурановых смол ФФ-65 и ФФ-65С (см. табл. 2.15) в сочетании с катализатором КЧ-41.

2.34. Фенолоформальдегидные связующие горячего отверждения

Показатель	Марка	
	СФ-480 (ТУ 6-05-1813-77)	СФЖ-305 (ГОСТ 20907-75)
Химическая природа	Жидкий продукт резольной конденсации фенола с формальдегидом в присутствии катализаторов – оксида магния и едкого натра, модифицированный 2...3 % фурфуролового спирта	Жидкий продукт резольной конденсации фенола и формальдегида в присутствии едкого натра
Внешний вид	Жидкость красновато-коричневого цвета	
Условная вязкость [ВЗ-246 (20 ± 1) °С, диаметр сопла 4 мм], с	≤ 40	—
Мас. доля, %:		
сухого остатка	—	≥ 60
свободного фенола (методом отгонки с водяным паром)	≤ 3,0	≤ 7,0
свободного формальдегида	≤ 5,0	≤ 3,0
ацетона	—	2...12
Концентрация водородных ионов рН	7,0...8,5	Не нормируется
Гарантийный срок хранения, мес.	3	3

Продолжение табл. 2.34

Показатель	Марка	
	СФ-480 (ТУ 6-05-1813-77)	СФЖ-305 (ГОСТ 20907-75)
Прочность на растяжение, МПа, по технологической пробе (270 °С, 35 с):		
в горячем состоянии	0,38	0,22*
в холодном состоянии	1,80	1,50*
Состав технологической пробы, мас. ч.	Песок 1К02А/Б 100; СФ-480 2,5, катализатор М-1 0,5...0,6	Песок 1К02А/Б 100; СФЖ-305 2,5, катализатор М-1 0,5...0,6
Общая санитарно-гигиеническая оценка	Трудно горючий продукт (температура вспышки после испарения воды 122 °С), токсичен	

* Для повышения прочности возможно введение в СФЖ-305 20...25 % (мас.) карбамида.

Катализатор М-1 представляет собой водный раствор карбамида, хлористого аммония и хлорного хрома и имеет следующие показатели: плотность 1,165...1,175 г/см³; рН = 2,0...3,5; мас. доля азота 20 %, срок хранения 6 мес.

Чисто карбамидные связующие находят ограниченное применение при производстве отливок из магниевых и алюминиевых сплавов.

Развитие за рубежом получил Warm-box-процесс (процесс "теплые ящики"), предусматривающий быстрое отверждение в оснастке смесей с фурановыми или фенолформальдегидными смолами, причем температура оснастки снижена до 150...180 °С, соответственно снижаются энергозатраты, затраты на амортизацию оснастки, улучшаются санитарно-гигиенические условия труда. Примером связующего является карбамидофурановая смола, содержащая 70 % фурфурилового спирта, менее 0,5 % воды, менее 2,5 % азота и менее 0,4 % свободного формальдегида, которую вводят в смесь в количестве 1,0...1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. песка. Высокая скорость отверждения стержней в условиях умеренного нагрева обеспечивается подбором специальных катализаторов, например раство-

ров солей пара-толуолсульфокислоты (п-ТСК) с катионом двухвалентной меди. Расход катализатора составляет 20...30 % массы смолы. Подобный реагент может быть получен непосредственно в процессе смесеприготовления путем перемешивания с песком водометанольных растворов п-ТСК или БСК или метансульфокислоты и соли, например карбоната меди (или карбонатов NH₄, Na, K, Ca, Ba, Ni, Al). Дальнейшее повышение скорости отверждения в теплой оснастке достигается при создании разрежения в объеме стержня посредством отсоса воздуха через венты в оснастке. При этом температура оснастки может быть снижена до 80...120 °С.

2.3.4. Связующие теплового отверждения вне оснастки

Технология, основанная на применении связующих теплового отверждения, достигаемого путем конвективной сушки стержней, реже форм, извлеченных из оснастки, была преобладающей вплоть до конца 40-х гг. XX в., пока ей на смену не пришли разнообразные варианты химического отверждения смесей в холодной оснастке. Лучшие представители связующих теплового отверждения обеспечивали достижение удельной прочности на разрыв свыше 0,7...0,8 МПа, низкую гигроскопичность, достаточную термостойкость и податливость стержней, легкую выбиваемость.

Однако принципиальные недостатки технологии, основанные на конвективной сушке стержней, привели к вытеснению ее (за исключением особых случаев) из практики литейного производства технически развитых стран. К недостаткам относятся:

необходимость получения смеси, обладающей прочностью в сыром состоянии $\geq 0,015...0,020$ МПа (на сжатие), что усложняет смесеприготовление и формообразование;

деформация и потеря размерной точности стержней при транспортировке их в сыром состоянии в сушилах;

пережог "верха" и недосушка "низа" стержней при конвективной сушке;

высокие энергозатраты.

Связующие теплового отверждения могут быть водонерастворимыми и водорастворимыми, большая часть их претерпевает необратимые структурные изменения при тепловом отверждении.

В табл. 2.35 приведен перечень сохраняющих в России актуальность связующих теплового отверждения.

2.35. Связующие теплового отверждения

Связующий материал	Характеристика	Состав технологической пробы, мас. ч.	Температура сушки, °С	Продолжительность сушки, ч	Удельная прочность при растяжении, МПа	Назначение	Примечание
Льняное масло (ГОСТ 5791-81)	Неводорастворимо; $\rho_{20} = 0,928 \dots 0,936$ г/см ³ ; Йодное число не менее 170; содержание неомыляемых веществ не более 1 %	Песок 1К02 98,5; льняное масло 1,5; вода 3,0	200... 220	1	0,9	В качестве эталона при сравнительных лабораторных испытаниях связующих материалов	—
Связующее 4ГУ(в) или 4ГУ(п) (раствор в бензине с добавлением полувывсхающего растительного масла с канифолью или нефтешлаком или смолы в бензине) (ТУ 6-10-1317-76)	Неводорастворимо; мас. доля растворителя (бензина) не более 47 %, при изготовлении связующего на нефтешлаковой смоле мас. доля ароматических соединений в растворителе не более 17,5 %. Горючее вещество	Песок 1К02 100; 4ГУ 2; вода 2	200... 220	1	"в" — 0,65 "п" — 0,45	Изготовленные стержни 1-го и 2-го классов сложности для всех видов литья	Производство связующего ограничено

Олифа натуральная (продукт переработки льняного или конопляного масла при 250 °С без доступа воздуха в присутствии сиккативов) (ГОСТ 7931-76)	Неводорастворима; $\rho \geq 0,930 \dots 0,938$ г/см ³ ; Йодное число — не более 6...7; продолжительность полного высыхания при 18...22 °С и относительной влажности воздуха 60...70 % не более 24 ч	Песок 1К02 98,5; олифа натуральная 1,5; вода 3,0	200... 220	1	0,8	Изготовленные стержни 1-го и 2-го классов сложности, приготовление прошивочных красок	Применение ограниченно, так как сырьем для получения связующего служат пищевые продукты
	Неводорастворима; кислотное число ≤ 6 ; температура вспышки в закрытом тигле ≥ 32 °С; продолжительность высыхания при 18...20 °С и относительной влажности воздуха 60...70 % — не более 24 ч (для марки В — не более 20 ч)	Песок 1К02 98; олифа оксоль 2; вода 2	200... 220	1	0,5	Изготовленные стержни 1-го и 2-го классов сложности для всех видов литья	

Продолжение табл. 2.35

Связующий материал	Характеристика	Состав технологической пробы, мас. ч.	Температура сушки, °С	Продолжительность сушки, ч	Удельная прочность при расщеплении, МПа	Назначение	Примечание
Палевый и желтый декстрин (продукт неполного гидролиза крахмала при его нагревании с минеральными кислотами) (ГОСТ 6034-74)	Водорастворим; содержание влаги ≤ 5 %, золы ≤ 0,6 % (на сухое вещество); кислотность 0,1-М раствора NaOH или КОН на 100 г абсолютно сухого декстрина ≤ 50 %; растворимость сухого вещества (20 °С) ≥ 93,5... 95,0 %	Песок 1К02 100; связующее 1,25; вода 2,25	160... 180	60 мин	≥ 0,4	Изготовленные стержней 3...4-го классов сложной, приготовления клеев и противопригарных покрытий	Изготовленные стержней – декстриновые и крахмалопаточные предприятия
Связующее КО (на основе кубового остатка, получаемого при дистилляции синтетических жирных кислот марок А и Б в бензиновых и керосиновых фракциях, характеризующихся показате-	Неводорастворимо; однородная маслянистая жидкость от черного до коричневого цвета; мас. доля воды ≤ 0,3%; $\rho_{20^\circ\text{C}} = 0,84 \text{ г/см}^3$; кислотное число, мг КОН/г ≥ 23; об. доля растворителя, % ≤ 56; температура	Песок 0Б1К02А или 1К02Б (влажность < 0,5 %) 100; КО 2	220... 240	45...60 мин	0,40	Изготовленные стержней всех классов сложности (преимущественно меленных) и изготовления форм	—

лями: температура вспышки в закрытом тигле ≥ 28 °С, перегоняется 98 % при температуре ≤ 285 °С (ТУ 38.1071277-80)	вспышки в закрытом тигле 37 °С; температура воспламенения 51 °С; пределы взрываемости паров в смеси с воздухом 1,4...6,0 об. доля, % Горюче	Песок 0Б1К02А или 1К02Б (влажность < 0,5 %) 100; КО 2	220... 240	45...60 мин	0,40	Изготовление стержней всех классов сложности (преимущественно мелких) и изготовления форм	—
Связующее УСК-1 (на основе кубового остатка, получаемого при дистилляции жирных кислот марок А, Б или С в бензиновых и керосиновых фракциях с дополнительной активизирующей присадкой в виде асфальто-смолистых соединений) (ТУ 38.1071277-80)	Неводорастворимо; однородная маслянистая жидкость от коричневого до черного цвета; мас. доля воды ≤ 0,3 %, $\rho_{20^\circ\text{C}} \leq 0,90 \text{ г/см}^3$, кислотное число, мг КОН/г ≤ 50; температура застывания 4 °С; температура вспышки в закрытом тигле 37 °С; температура воспламенения 51 °С; пределы взрываемости паров в смеси с воздухом 1,4...6,0 об. доля, % Горюче	Песок 0Б1К02А или 1К02Б (влажность ≤ 0,5 %) 100; УСК-12	220... 240	45...60 мин	0,40	Изготовление стержней всех классов сложности (преимущественно мелких) и изготовления форм	—

Продолжение табл. 2.35

Связующий материал	Характеристика	Состав технологической пробы, мас. ч.	Температура сушки, °С	Продолжительность сушки, ч	Удельная прочность при растяжении, МПа	Назначение	Примечание
ТОП (талловый пек + керосин)	Неводорастворим; раствор таллового пека в керосине в соотношении (65:35), однородная жидкость от темно-коричневого до черного цвета. Условная вязкость [ВЗ-246, диаметр сопла 4 мм, 20 °С] 41 с; плотность (20 °С) 0,92 г/см ³	Состав технологической пробы, мас. ч.: песок ИК02А 92; связующее ТОП 6; глина огнеупорная 2	220	30... 40	0,3... 0,35	Изготовление средних стержней	—
Лигносulfонаты технические (ТУ 13-0281036-05-89)	Водорастворимы. В литейном производстве применяются марки А, Б, В с содержанием сухих веществ не менее 47,0, мас. доля, %; и золы к массе сухих веществ не более 18,0...25,0 мас. доля, %, при рН раствора не менее 4,4 (А), 6,0 (Б) и 4,5 (С).	Применяются, как правило, в сочетании с другими, в частности, неводорастворимыми органическими связующими, эмульгирующими, а также с растворителями углеводородного ряда (керосин и др.)	160... 180	1	0,12	Целлолозобумажные комбинаты, используемые сульфитный	

Необесмоленное КВ (упаренная "кислая вода" газогенераторных станций, работающих на древесном топливе) (ТУ 81-05-114-77)	Водорастворим; однородная темная жидкость; $\rho = 1,27...1,29$ г/см ³ ; мас. доля сухих веществ ≥ 70 %; мас. доля нерастворимой смолы ≤ 10 %	Песок ИК02 100: КВ 4 140... 160	1	$\geq 0,25$	Изготовленные стержней 3-4-го классов сложности, добавка в формовочные краски и смеси для сырой формовки	Изготавливается лесохимическими комбинатами	метод переработки древесины на целлолозу
Твердые лигносульфонаты марки Т (в виде порошка) используются в качестве спецдобавок в составах противопритарных покрытий							

Продолжение табл. 3.2

Компоненты и характеристики смесей	Номер смеси					
	1* ¹	2	3* ²	4* ³	5* ⁴	6* ⁵
Формовочная глина	–	1,0	–	1,0	–	3...5
Алюмохромфосфатная связка (АХФС)	3,5	5	2,0... 2,3	2,2... 3,0	3,0... 3,5	–
Жидкое стекло	–	–	–	–	–	5...6
Водный раствор едкого натра 10...20%-ный	–	–	–	–	–	0,5... 1,5
Температура сушки, °С	250	150	150... 160	150... 160	200... 210	200... 220
Прочность, МПа:						
при сжатии в сыром состоянии	≤ 0,005	≤ 0,01	≤ 0,005	≤ 0,01	≤ 0,005	0,01... 0,02
при растяжении в сухом состоянии	1,75... 2,25	0,5...0,8	1,50... 1,95	1,75... 2,25	2,4...2,8	≥ 1,5
Газопроницаемость, ед., не менее	–	150... 180	275... 300	275... 315	160... 170	>150
Осыпаемость, %	≤ 0,1	–	0,2...0,3	–	0,01... 0,03	–
Газотворность, см ³ /г	≤ 4,5	4	–	–	–	–

Продолжение табл. 3.2

Компоненты и характеристики смесей	Номер смеси					
	1* ¹	2	3* ²	4* ³	5* ⁴	6* ⁵
Влажность (до сушки), %	3,0...3,5	1,0...1,5	0,5...1,0	1,2...1,4	0,5...1,0	3,0...4,5

*¹ Смесь дополнительно содержит 2,5 мас. ч. воды.
*² Смесь дополнительно содержит 0,5...1,0 мас. ч. глицерина.
*³ Смесь дополнительно содержит 0,5...1,3 мас. ч. полиглицеринов – побочных продуктов при производстве синтетического глицерина.
*⁴ Смесь дополнительно содержит 0,3...0,7 мас. ч. полиглицеринов и 0,05...0,15 мас. ч. полиэтиленполиамина.
*⁵ Для облегчения выбиваемости отливок из чугуна и цветных сплавов рекомендуется вводить 1,5...3,0 мас. ч. древесных опилок, древесного пека, угля и т.п.

3.2. СМЕСИ, ОТВЕРЖДАЕМЫЕ В НАГРЕВАЕМОЙ ОСНАСТКЕ

Применение обогащенных кварцевых песков является предпочтительным.

Стержневую смесь готовят в смешивающих бегунах с последующей транспортировкой в коробах на стержневые участки, где она распределяется по стержневым автоматам. Подобная схема требует повышенной живучести смеси (в идеальном случае – до 24 ч). Возможны более гибкие схемы с расположением смесеприготовительных агрегатов, обслуживающих группу стержневых автоматов, непосредственно на стержневых участках. При этом живучесть смесей может быть ограничена 3...4 ч, что создает предпосылки для использования более сильных катализаторов и повышения скорости отверждения стержней в нагреваемой оснастке.

Текучесть смесей с учетом повсеместно используемых способов пескоструйно-пескострельной подачи их в оснастку должна быть не менее 75 %.

В связи с тем, что преобладающим вариантом в массовом и крупносерийном производстве отливок является сочетание формовки по сырому и стержней, полученных в нагреваемой оснастке, важную роль играет способность стержней не насыщаться влагой в собранной форме и не терять высоких эксплуатационных характеристик, т.е. иметь пониженную гигроскопичность – не более 20 %. Гигроскопичность смесей с карбамидно-фурановой смолой КФ-90, а также при сочетании смол КФ-90 и ФПР-24 не превышает 20 %.

Газотворная способность смесей по нагреваемой оснастке, как правило, не превышает 10...12 г/см³.

Свойства смесей, отверждаемых в нагреваемой оснастке, приведены в табл. 3.3.

3.3. Свойства и составы смесей, отверждаемых в нагреваемой оснастке

Свойства смесей	Номер состава смесей									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Текучесть, %, не менее	60...65	70	60	—	—	—	—	—	92	—
Температура отверждения, °С	220...240	220...240	220...240	220...240	220...240	220...240	220...240	220...240	220	270
Прочность при растяжении, МПа:	0,28...0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
в горячем состоянии:										
через 15 с	0,2	0,22	0,22	0,33*	0,18*	0,21*	0,25*	0,14*	0,6**	0,24
» 30 с	—	0,35	0,38	0,39	0,61	0,42	0,77	0,37	—	0,33
» 60 с	—	0,60	0,70	—	0,86	—	1,0	—	—	0,58
в холодном состоянии:	1,4...2,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
через 15 с	—	0,8	0,8	1,72*	1,65*	1,53*	2,41*	1,08*	3,9**	1,23
» 30 с	—	1,0	1,1	2,19	3,30	2,73	4,11	2,16	—	2,25
» 60 с	—	2,0	2,1	—	2,5	—	3,0	—	—	2,03
Область применения по типу сплавов	СЧ	Цветные сплавы	Цветные сплавы	СЧ	СЧ, отливки блока шпиндров	СЧ	СЧ	СЧ	Цветные отливки, мелкие отливки СЧ	Стальные отливки

* Через 10 с. ** Через 20 с.

Примечание. В составы смесей на 100 мас. ч. сухого среднезернистого обогащенного кварцевого песка входят:

1: смола КФ-90 1,40...2,35; катализатор КЧ-41 0,25...0,50; спирт изопрониловый 0,15; стearат кальция 0...0,05; сурик железный марки А или Б или пигмент железнокислый 0,4...2,0; 2: смолы КФ-35 и КФ-40 (1:1) 1,4; катализатор на основе нитрата меди 0,8...1,0; монокатализатор 0...0,04; безгаузная пыль 0,5; 3: см. смесь 2 плюс 0,4 мас. ч. смолы ФПР-24; 4: 2,5 мас. ч. смолы КФ-90 и 0,5...0,6 катализатора КЧ-41; 5: 1,9 мас. ч. смолы КФ-90, 0,6 мас. ч. смолы ФПР-24 и 0,5 мас. ч. катализатора КЧ-41; 6: 2,2 мас. ч. смолы ФПР-24; 0,6 мас. ч. катализатора ФС 26/6; 0,1 мас. ч. ПАВ "Прогресс" и 0,6 мас. ч. сурика железного; 7: 1,5 мас. ч. смолы КФ-90; 1,5 мас. ч. смолы ФПР-24; 0,6 мас. ч. катализатора КЧ-41; 8: 2,5 мас. ч. смолы СФ-411, 0,5...0,6 мас. ч. катализатора М; 9: 2,6 мас. ч. смолы М-3; 0,4 мас. ч. ЛСТ; 0,14 мас. ч. масла "Лапрол 25-02-270"; 10: 2,5 мас. ч. смолы СФ-480; 0,5 мас. ч. катализатора М-1.

3.3. ХОЛОДНОТВЕРДЕЮЩИЕ И САМОТВЕРДЕЮЩИЕ СМЕСИ

3.3.1. Смесы, отверждаемые в холодной оснастке жидкими и порошкообразными отвердителями или катализаторами

3.3.1.1. Холоднотвердеющие смесы (ХТС) с кислотнотверждаемыми смолами

Содержание связующего в ХТС – основной показатель состава, определяющий уровень прочностных характеристик стержней и форм, качество отливок, санитарно-гигиенические характеристики процесса и его технико-экономическую эффективность.

Следует стремиться к минимальному расходу смолы с учетом достижения достаточной общей и поверхностной прочности. Минимально возможный расход связующего определяется в первую очередь качеством применяемого песка. Желательно применение обогащенных (мытых и классифицированных) песков с содержанием глинистой составляющей не более 0,5 % и с зернистостью не менее зернистости песка марки 1К02А. Это требование особенно актуально для высококачественных силанизированных фурановых смол (типа КФ-65С, ФФ-65С), расход которых на обогащенном песке составляет 1,0...1,2 мас. ч. для стержней и 0,8...1,0 мас. ч. для облицовок крупных форм (рис. 3.1).

Применение небогатенных песков с глиносодержанием более 0,7...0,8 %, особенно мелкозернистых (1К016Б, 1К01А, Б), приводит к существенному падению прочности на всех этапах твердения, в первую очередь – на начальном этапе (рис. 3.2); для компенсации потерь прочности расход смолы вынужденно повышается в 1,2...1,5 раза, одновременно возрастают затраты на дорогостоящее связующее и ухудшаются санитарно-гигиенические показатели процесса.

Типовые составы ХТС со смолами и их основные свойства приведены в табл. 3.4.

Для получения толстостенных стальных отливок ответственного назначения используют ХТС с наполнителями повышенной огнеупорности и с минимальными объемными изменениями при высокотемпературном нагреве: зернистыми концентратами циркона, хромита, дистенсиллиманита и др. При этом содержание смоляного связующего и кислотного катализатора на 100 мас. ч. наполнителя уменьшается (по сравнению с составом на кварцевом песке) в $\rho_{н.п.0}/\rho_{к.п}$ раз, где $\rho_{н.п.0}$ и $\rho_{к.п}$ – объемные массы соответственно наполнителя повышенной огнеупорности и кварцевого песка (2,655 г/см³).

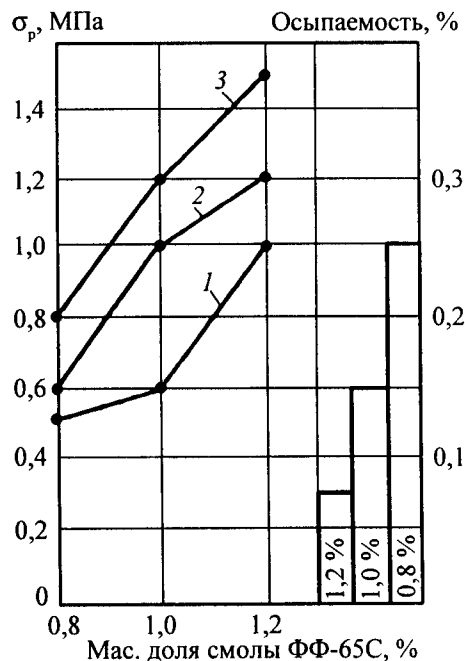


Рис. 3.1. Зависимость прочности при разрыве и осыпаемости (через 24 ч) ХТС от содержания (мас. доля, %) смолы ФФ-65С: 1 – через 1 ч; 2 – через 4 ч; 3 – через 24 ч (катализатор отверждения – водный раствор БСК, $\rho = 1,265 \text{ г/см}^3$, 33 % массы смолы)

ХТС на смолах обладают высокой сыпучестью и соответственно малой прочностью в сыром состоянии ($\leq 0,003 \text{ МПа}$ при сжатии) и легко уплотняются вибрацией.

Живучесть ХТС изменяется в интервале 1...2 мин (для смесей ускоренного отверждения) до 5...10 мин и зависит от расхода и концентрации кислоты и температуры внешней среды.

Скорость отверждения зависит от живучести, температуры среды и компонентов, а также заданного уровня манипуляторной прочности (для форм таковой является 0,15...0,20 МПа, для стержней – 0,6...0,7 МПа при сжатии при выдержке цилиндрического образца в оснастке). Скорость отверждения регулируется от 5...6 до 30...40 мин в основном в результате изменения расхода катализатора отверждения.

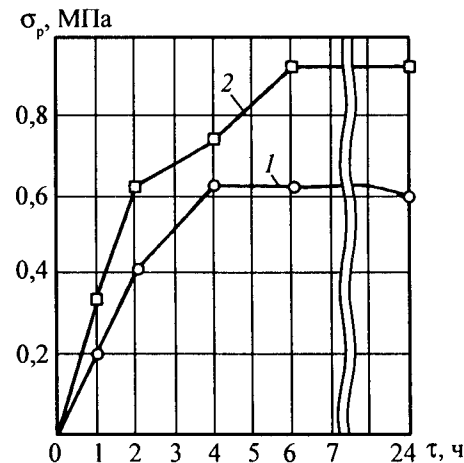


Рис. 3.2. Влияние качества кварцевого песка на отверждение ХТС с фурановой смолой (100 мас. ч. песка, 1,0 мас. ч. КФ-65С, 0,8 мас. ч. H_3PO_4 , $\rho = 1,59 \text{ г/см}^3$): 1 – песок Люберецкий 2К016А (0,36 % Fe_2O_3); 2 – песок IKPK (основные фракции 0315, 02; < 0,20 % Fe_2O_3)

При отверждении прочность в первую очередь формируется во внешних слоях стержней и форм, контактирующих с воздухом. "Отставание" в формировании прочности внутренних слоев стержня или формы является временным и нивелируется в течение 1,5...2 ч.

Типичная кинетика отверждения ХТС с современными фурановыми смолами (КФ-65С, ФФ-65С) показана на рис. 3.3.

ХТС с карбамидными (КФ-Ж) и карбамидно-фурановыми смолами нижней категории (БС-40) гигроскопичны и при выдержке в течение суток в условиях повышенной относительной влажности воздуха разупрочняются в 1,5...2 раза. Для ХТС с карбамидно-фурановыми смолами средней и высшей категории, а также с фенолофурановыми и фенолоформальдегидными смолами гигроскопичность менее характерна.

Газопроницаемость ХТС определяется содержанием связующей композиции и гранулометрией наполнителя: как правило, она бывает не ниже 200 ед.

Газотворная способность изменяется от 11...12 $\text{см}^3/\text{г}$ (ХТС на смолах ПФС, ФФ-65С, СФ-3042 с силаном) до 20...25 мг/см^3 (для наименее термостойких ХТС на карбамидных смолах типа КФ-Ж).

3.4. Составы и свойства ХТС с кислотно-отверждаемыми смолами

Марка смолы	Расход смолы, мас. ч. на 100 мас. ч. песка	Отвердитель	Расход отвердителя, мас. ч.	Прочность при растяжении, МПа, через			Осыпаемость через 24 ч, %	Газотворность, см ³ /г	Живучесть, мин	Минимальное время отверждения в оснастке, мин	Назначение	Область применения
				1 ч	4 ч	24 ч						
КФ-Ж	3,0...3,5	H ₃ PO ₄ 45...50% ная	0,6...1,25	>0,10	0,3... 0,4	0,4... 0,6	≤0,3	≥25	4...5	30	Стержни, средние формы	Цветные стержни
КФ-Ж	3,0...5,0	Хлорное железо (раствор в воде)	0,3...0,6	>0,15	0,4... 0,5	0,5... 0,6	≤0,3	≥25	3...4	20...25	Стержни	
БС-40	1,6...1,7	H ₃ PO ₄ (ρ = 1,56... 1,58 г/см ³)	1,0...1,3	>0,2	0,6... 0,7	0,7... 0,8	0,03... 0,06	≤16	2...3	≤10	Средние стержни (изготовленные смеси в скоростных смесителях)	СЧ
БС-40	1,8...2,0		1,1...1,5	>0,2	0,5... 0,7	0,7... 1,0	0,02... 0,06	≤20	≤2	6...7	Мелкие стержни	СЧ

Продолжение табл. 3.4

Марка смолы	Расход смолы, мас. ч. на 100 мас. ч. песка	Отвердитель	Расход отвердителя, мас. ч.	Прочность при растяжении, МПа, через			Осыпаемость через 24 ч, %	Газотворность, см ³ /г	Живучесть, мин	Минимальное время отверждения в оснастке, мин	Назначение	Область применения
				1 ч	4 ч	24 ч						
БС-40	1,8...2,0		0,8...1,0	>0,2	0,6... 0,7	0,8... 1,0	0,02... 0,06	≤20	2,5... 3,5	≤10	Средние стержни	СЧ
БС-40	1,8...2,0		0,6...0,8	0,15... 0,20	0,6... 0,7	0,8... 1,0	0,02... 0,06	≤20	5...10	≤40	Крупные стержни	СЧ
БС-40	1,3...1,5	H ₃ PO ₄ (ρ = 1,56... 1,58 г/см ³)	0,4...0,9	0,10... 0,15	0,4... 0,5	0,4... 0,5	<0,3	≤14	5...8	≤20	Средние и крупные опочные формы*	СЧ
КФ-65С	1,0...1,2		0,6...0,8	0,2... 0,3	0,5... 0,7	1,0... 1,4	<0,1	≤12	6...10	≤30	Крупные стержни	СЧ, ВЧ
КФ-65С	1,0...1,2		1,1...1,6	0,3... 0,6	0,5... 1,0	0,8... 1,2	<0,1	≤12	1,5...2,5	6...10	Средние и мелкие стержни	СЧ, ВЧ
ФФ-65	1,7...1,8	БСК (ρ = 1,275 г/см ³)	0,55... 0,60	0,6... 0,8	1,2... 1,4	1,5... 1,8	<0,1	≤15	5...6	≤40	Стержни, формы	СЧ, ВЧ сталь

Продолжение табл. 3.4

Марка смолы	Расход смолы, мас. ч. на 100 мас. ч. песка	Отвердитель	Расход отвердителя, мас. ч.	Прочность при растяжении, МПа, через			Осыпаемость через 24 ч, %	Газотворность, см ³ /г	Живучесть, мин	Минимальное время отверждения в оснастке, мин	Назначение	Область применения
				1 ч	4 ч	24 ч						
ФФ-65С	1,0...1,2	БСК (ρ = 1,275 г/см ³)	0,3...0,5	0,9...1,0	1,2...1,3	1,3...1,5	< 0,1	≤ 10	5...6	≤ 40	Стержни, формы	СЧ, ВЧ, сталь
РСФ-3010 (ОФ-1)	2,0...2,2	БСК (ρ = 1,27 г/см ³)	1,0...1,2	0,8**	1,5**	2,5**	< 0,2	≤ 16	5...6	≤ 40		
РСФ-3010+ 0,5% силана 112-23	1,3...1,4		1,1...1,3	1,4**	2,5**	5,0**	< 0,1	≤ 12	4...5	≤ 20	СЧ, ВЧ, сталь	
СФ-3042	2,0...2,5	0,9...1,6	> 0,2**	> 0,55**	> 0,7**	< 0,2	≤ 16	4...7	≤ 40			
ПФС	2,0...2,5	0,6...0,9	> 0,3**	> 0,8**	> 2,5**	< 0,2	≤ 10	5...15	≤ 60			

* 25...50 мас. ч. песка и 50...75 мас. ч. регенерата.
 ** При сжатии.

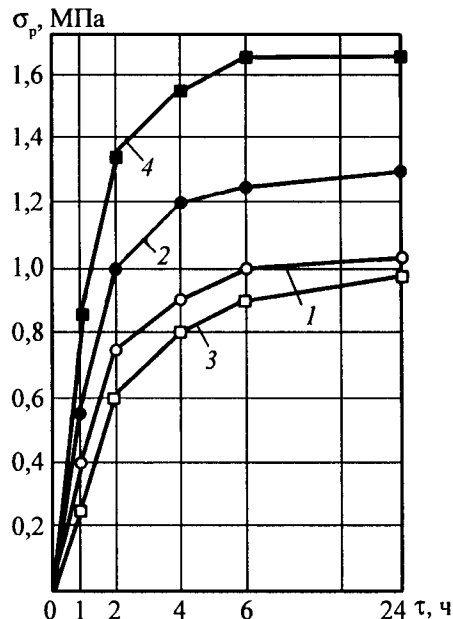


Рис. 3.3. Кинетика отверждения ХТС с фурановыми смолами КФ-65С и ФФ-65С:

1 и 2 – 1,2 мас. ч. карбамидно-фурановой смолы, 0,8 мас. ч. Н₃Р₀₄, ρ = 1,59 г/см³: (1 – без силана; 2 – 0,3 % аминсилана в смоле); 3 и 4 – 1,2 мас. ч. фенолфурановой смолы, 0,3 мас. ч. БСК, ρ = 1,29 г/см³ (3 – без силана, 4 – 0,3 % аминсилана в смоле)

Смоляное связующее выбирают с учетом допустимого содержания азота в ХТС, составляющего не более 0,15...0,25 % при производстве отливок из СЧ, не более 0,06...0,10 % при производстве отливок из ВЧ и из низколегированных чугунов; не более 0,03 % массы смеси для стальных отливок и отливок из высоколегированных чугунов.

В большинстве случаев стержни и формы из смоляных ХТС окрашивают противопригарными покрытиями.

Для повышения связующей способности смолы типа РСФ-3010 (ОФ-1) и ФФ-1Ф модифицируют аминсиланом (АГМ-2, АГМ-9) или феноксиланом 112-23 в количестве 0,1...1,0 % от массы смолы. При модифицировании силанами прочность смесей после суточного тверде-

ния повышается в 1,8...2,5 раза, что дает возможность снизить в смеси содержание связующего.

Относительно низкая термостойкость ХТС с синтетическими смолами на основе кварцевого песка позволяет применять их для стальных отливок с толщиной стенок до 60...80 мм. Для отливок с большей толщиной стенок в составах ХТС кварцевый песок необходимо заменить высокоогнеупорными наполнителями: цирконом, дистенсиллиманитом и др.

Смеси с высокотермостойкими смолами, имеющими повышенный выход кокса при термодеструкции, могут служить источником образования горячих трещин в стальных отливках. Повышение податливости смесей достигается введением в связующее или непосредственно в смесь добавок-пластификаторов (молотой силикат-глыбы, боратов или хлоратов с температурой плавления 600...800 °С и др.), выгорающих добавок (древесные опилки или мука, пенополистироловая крошка и др.), демпфирующих добавок (вспененные перлит или вермикулит и др.) или выполнением опускошений в малоподатливых элементах стержня.

3.3.1.2. Самотвердеющие фосфатные смеси

Типовые составы самотвердеющих смесей с *феррифосфатной системой* связующего приведены в табл. 3.5.

Газотворность феррифосфатных смесей определяется преимущественно парами воды, внесенной в составе ортофосфорной кислоты, и зависит, таким образом, от содержания в смеси ортофосфорной кислоты.

Феррифосфатные смеси интенсивно разрушаются при нагреве (остаточная прочность после прогрева до 800...1000 °С составляет 0,03...0,08 МПа при сжатии), чем обеспечивается облегченная выбиваемость из отливок. Недостаточная термостойкость, огнеупорность и склонность к пригарообразованию позволяют рекомендовать их только для чугунных и цветных отливок. Смеси являются экологически чистыми и практически не выделяют вредных веществ в воздушную среду.

Область применения *магнийфосфатных самотвердеющих смесей* — преимущественно стержни и формы стальных отливок, что обусловлено достаточной термостойкостью, огнеупорностью и податливостью указанных смесей (табл. 3.6). При этом смесь 1 используется при получении крупных массивных стальных отливок с толщиной стенок ≥ 300 мм.

3.5. Содержание компонентов (мас. ч.) и свойства железифосфатных (феррифосфатных) самотвердеющих смесей

Компоненты и свойства	Номер смеси			
	1	2*	3**	4
Кварцевый песок	87	100	84...88	92
Окалина железная (кузнечная или прокатная) обезмасляная и домолотая	7	2...3	—	—
Крокус	—	—	3,6...4,8	—
Трифолин	—	—	—	4,5
H ₃ PO ₄ 60%-ной концентрации	6	3,5...4,5	7,2...9,6	3,5
Живучесть, мин	10	≤ 20	7...15	20
Прочность при сжатии, МПа, через:				
1 ч	2,5	0,3...0,4	0,15...0,4	1,5
4 ч	3,0	1,8...2,0	0,8...1,5	2,2
24 ч	3,2	3,5	2,0...2,6	3,9
Осыпаемость через 24 ч, %	0,30	0,2	≤ 0,01	0,15
Газотворность, см ³ /г	≤ 10	≤ 7	≤ 14	≤ 7

* Смесь дополнительно содержит 0,2...0,3 мас. ч. лимонно-кислого аммония, который предварительно вводят в ортофосфорную кислоту.

** Смесь дополнительно содержит 1,2...1,6 мас. ч. лигносульфонатов технических, которые предварительно вводят в ортофосфорную кислоту.

Газотворность магнийфосфатных смесей определяется количеством в них воды, внесенной в составе ортофосфорной кислоты. Смеси являются экологически чистыми.

Распространение магнийфосфатных самотвердеющих смесей сдерживается необходимостью трудоемкой предварительной подготовки технического материала, содержащего оксид магния, в частности домолом.

Фирмой Ashland (США) рекомендуется связующее в виде водного раствора борированного алюмофосфата (с массовым содержанием В 2 % на 100 % Al); отвердителем служит химически чистый высокодисперсный порошок MgO, используемый в виде 53%-ной суспензии в керосине. Живучесть смеси 10 мин; время отверждения 35...40 мин; прочность при разрыве, МПа: через 2 ч — 0,53; через 4 ч — 0,74; через 6 ч — 0,98 и через 24 ч — 1,20.

3.6. Содержание компонентов (мас. ч.) и свойства магнийфосфатных самотвердеющих смесей

Компоненты и свойства смесей	Номер смеси			
	1	2	3	4
Кварцевый песок	–	92,5	92,38	90...92
Цирконовый зернистый концентрат	100	–	–	–
Материал на основе оксида Mg	1,1...1,3* ¹	3,5* ²	2,5* ⁴	8...10* ⁶
Ортофосфорная кислота ($\rho = 1,58...1,60$ г/см ³)	2,0...2,2	4* ³	5,12* ⁵	4...5
Живучесть, мин	≤ 35	8...10	14...16	10...15
Прочность при сжатии, МПа:				
через 1 ч	0,7...0,8	0,8	1,2	2,5...3,0
» 2 ч	1,2...1,3	1,1	1,5	3,0...3,5
» 4 ч	2,5...2,8	1,7	2,0	–
» 24 ч	5,0...5,6	2,4	3,5	5,0...5,5
Осыпаемость через 24 ч, %	0,1	0,1	0,1	0,1
Газотворность, см ³ /г	6	8	10	10

*¹ Плавленный молотый магнезит.

*² Металлургический магнезит электропечной с мас. долей MgO не менее 80 %, домолотый до $S_{уд} = 3600...5400$ см²/г.

*³ Жидкая композиция состава: 94 % (мас.) H₃PO₄ ($\rho = 1,42$ г/см³) и 6 % лимонной кислоты или отходов ее производства.

*⁴ Порошок дисперсностью 0,08 мм, обожженный при 1100 °С в течение 1 ч, полученный с электрофильтров при производстве периклазовых порошков ПППл с мас. долей MgO 93,5...96,5 %.

*⁵ Жидкая композиция из 5,0 % (мас.) H₃PO₄ и 0,12 % (мас.) щавелевой кислоты.

*⁶ Хромомагнезит с 55...65 % мас. доля, %, MgO ($S_{уд} = 2000$ см²/г).

3.3.1.3. Жидкие самотвердеющие смеси (ЖСС)

Принципиальным отличием жидких или жидкоподвижных самотвердеющих смесей от обычных смесей является их способность при низкой влажности (не более 5,0...5,5 %) в процессе перемешивания переходить в жидкоподвижное состояние, что позволяет изготавливать стержни и формы машинным способом заливки смеси без применения трудоемкого ручного или машинного их уплотнения. Жидкие самотвердеющие смеси называют также наливными.

Перевод смеси в жидкоподвижную консистенцию достигается с помощью небольших количеств поверхностно-активных пенообразующих веществ, которые при перемешивании смеси образуют мельчайшие пузырьки пены, разобшающие зерна песка и облегчающие их скольжение относительно друг друга. Введение в смесь отверждающих реагентов обеспечивает ее самозатвердевание на воздухе при комнатной температуре.

Основные преимущества ЖСС:

1. Трудоемкость изготовления стержней и форм снижается в 3...5 раз благодаря устранению операции уплотнения.
2. Производительность стержневых и формовочных работ повышается в 2...3 раза.
3. Увеличивается выпуск литья на существующих площадях на 20...30 %.
4. Создаются возможности комплексной механизации стержневых и формовочных работ в мелкосерийном производстве.
5. Снижается численность рабочих на 20...30 %.
6. Улучшаются санитарно-гигиенические условия труда работающих и основные экологические показатели.

Основным связующим является жидкое стекло, отверждаемое двухкальциевым силикатом в виде феррохромового шлака.

Сразу после приготовления жидкие смеси практически не имеют газопроницаемости. Она восстанавливается в процессе твердения в результате самопроизвольного разрушения пузырьков пены.

Живучесть ЖСС регулируется устойчивостью пены, определяемой составом пенообразователя и величиной индукционного периода твердения. Скорость твердения, соответственно, – количеством и величиной удельной поверхности отвердителя, а также модулем жидкого стекла. Текучесть определяется плотностью и расходом жидкой композиции, состоящей из жидкого стекла, воды и ПАВ.

Основной задачей применительно к ЖСС является достижение определенного оптимума текучести и устойчивости пены смеси, с одной стороны, и скорости отверждения, а также кинетики восстановления газопроницаемости, – с другой. Оптимизация осуществляется путем выбора соответствующего пенообразователя или пары "пенообразователь+пеногаситель" и регулированием их расхода. Если устойчивость пены меньше индукционного периода отверждения (живучести) ЖСС, развиваются процессы усадки смеси, проявляющиеся в проседании смеси в оснастке, а также в поднутрениях стержневых ящиков; при этом нередко наблюдается отслоение затвердевшей корки поверхностного слоя стержня. В том случае, если устойчивость пены существенно превосходит индукционный период отверждения, газопроницаемость ЖСС восстанавливается медленно и абсолютная величина ее занижена. Для быстрого восстановления газопроницаемости может быть использована тепловая подсушка. При правильно выбранном соотношении индукционного периода отверждения и устойчивости пены, а именно при их примерном соответствии, стержни и формы из ЖСС обладают высокой газопроницаемостью.

Выбиваемость ЖСС на жидком стекле затруднена, особенно при изготовлении стальных отливок, тогда как применительно к ОЖСС и ЦЖСС** она удовлетворительна.

Повышенная пористость, невысокая прочность форм и стержней из ЖСС обуславливают их хорошую податливость при высокотемпературном прогреве, что позволяет избежать образования горячих трещин в стальных отливках, но в то же время может служить причиной снижения точности массивных отливок. Ввиду повышенной пористости отвержденной ЖСС обязательны меры по предотвращению пригара на отливках, особенно крупных, что достигается тщательным двухразовым окрашиванием стержней и форм.

Составы и свойства ЖСС, ОЖСС и ЦЖСС приведены в табл. 3.7.

Технология ЖСС была разработана в первой половине 1960-х гг. в ЦНИИТМАШ и получила широкое распространение в литейном производстве СССР. Оценка ее "с позиций сегодняшнего дня" однозначна: это технология, позволяющая добиться большого валового выпуска отливок при их весьма посредственном качестве. Повышенный процент брака отливок, высокая трудоемкость финишных операций (выбивки и очистки

* ОЖСС – ЖСС на органических связующих, обычно на водном растворе лигносульфоната технического (ЛСТ).

** ЦЖСС – ЖСС с использованием портландцементов.

3.7. Свойства ЖСС, ОЖСС и ЦЖСС

Свойства смесей	Смесь №						
	1	2	3	4	5	6	
Текучесть, мм ^{*1}	–	–	115...120	90...110	95...105	115...120	
Устойчивость пены, мин	3...20	3...20	7...8	6...9	–	10...20	
Прочность при сжатии, МПа:							
	через 1 ч	0,2...0,5	0,2...0,5	0,15...0,30	0,15...0,20	0,15...0,25	–
	» 3 ч	0,4...0,8	0,4...0,8	–	0,35...0,50	0,25...0,30	0,08...0,15
» 24 ч	0,8...1,3	0,8...1,3	0,5...1,2	–	0,40...0,45 ^{*3}	≥ 1,5	
Газопроницаемость, ед.:							
	через 1 ч	200...250	70...80	200...300	100...120	180...300	70...100
» 24 ч	400...500	300...500	500...800	150...170 ^{*2}	≥ 300	≥ 150	

*¹ По диаметру расплыва конуса. *² Через 3 ч. *³ Через 4 ч.

Примечание. Содержание компонентов, мас. ч.:

1) кварцевый песок 95...97; жидкое стекло (ЖС) ($M = 2,6...3,0$; $\rho = 1,45...1,50$ г/см³) 6...7; феррохромовый шлак (ФХШ) ($S_{уд} = 2000...2500$ см²/г) 3...5; ПАВ – нейтрализованный контакт Петрова 0,5 и мылонафт 0,15; вода 1,5...2,0;

2) кварцевый песок 95...97; ЖС (то же) 6...7; ФХШ (то же) 3...5; ПАВ – РАС или смачиватель НБ 0,10...0,15; вода 1,5...2,0;

3) кварцевый песок 95...97; ЖС 6...7; ФХШ 3...5; мазут или инденкумароновая смола 0,5...1,0; ПАВ – РАС или смачиватель НБ 0,1 и НЧК 0,01...0,07; вода 1,5...2,0;

4) кварцевый песок 95; ЖС 8; ФХШ 5; кероген 1,5...2,0; ПАВ – КЧНР 0,15; вода 2;

5) кварцевый песок 97...98; лигносульфонаты технические (ЛСТ) ($\rho = 1,24...1,26$ г/см³) 5; хромовый ангидрид 0,5...0,6; формовочная глина 2...3; ПАВ – КЧНР 0,3...0,5; вода 3,0...3,5. Смесь № 5 – пример ОЖСС;

6) кварцевый песок 90; портландцемент (ПЦ 400) 10; патока-меясса кормовая 3; ПАВ – смачиватель НБ 0,3; вода 2,5. Смесь № 6 – пример ЦЖСС.

отливок), непрезентабельность товарного вида отливок – все эти присущие технологии ЖСС недостатки во многом уменьшали ее преимущества на операции формообразования. Неслучайно попытки распространить технологию ЖСС за рубежом оказались в итоге тщетными, поскольку в технически развитых странах критерий качества изготавливаемого литья всегда оставался приоритетным. В настоящее время объем применения ЖСС в литейном производстве России существенно сократился, что связано как с кризисными явлениями в экономике и, соответственно, спадом производства отливок, так и с переходом на более прогрессивные технологии (ХТС).

3.3.1.4. Пластичные самотвердеющие смеси (ПСС)

Свойства ПСС приведены в табл. 3.8.

3.8. Свойства и составы пластичных самотвердеющих смесей (ПСС)

Свойства смесей	Смесь №		
	1	2	3
Живучесть, мин	50...80	15...20	40...50
Влажность, %	3,5...4,0	3,5...4,0	3,6...4,5
Прочность при сжатии, МПа:			
исходная (в сыром состоянии)	0,013...0,020	0,017...0,028	–
через 1 ч	0,04...0,05	0,07...0,09	0,18...0,35
» 2 ч	0,07...0,09	0,12...0,15	–
» 3 ч	0,12...0,14	0,18...0,22	0,45...0,70
» 4 ч	0,17...0,19	0,22...0,28	–
» 12 ч	0,4...0,5	0,45...0,55	–
» 24 ч	–	–	0,92...1,23
Осыпаемость, 24 ч, %	–	–	0,22...0,42
Газопроницаемость, ед.	100...150	100...150	–

Примечание. Содержание компонентов, мас. ч:

1) кварцевый песок марки 1-2 КРК с глиносодержанием до 0,6% 62...63; регенерат 30; формовочная глина 5; молотый каменный уголь 2,5; жидкое стекло (ЖС) ($M = 2,3$; $\rho = 1,38...1,42 \text{ г/см}^3$) 5,5; феррохромовый шлак (ФХШ) 0,8...1,2;

2) то же, ФХШ 2,5...3;

3) кварцевый песок марки 1К016А с 0,8...0,9 % глины 98...99; ЖС (M и ρ те же) 6...6,5; ФХШ 1...2.

В составы ПСС входит, как правило, формовочная глина (2...5 % на массу смеси), придающая смеси пластичность и достаточную прочность в исходном ("сыром") состоянии (0,013...0,025 МПа).

В табл. 3.8 смеси 1 и 2 отражают опыт завода "Станколит" по применению ПСС для крупных форм пескометной формовки (1) и средних форм машинной формовки (2) при производстве чугунных отливок. Предусматривается двухстадийное приготовление смеси: сначала в бегунах получают базовую смесь (песок+регенерат+глина+уголь+жидкое стекло+водный раствор едкого натра), которую подают в установленный на формовочном участке шнековый смеситель, где добавляется феррохромовый шлак.

Живучесть ПСС регулируется изменением расхода феррохромового шлака или добавлением раствора едкого натра.

Смесь 3 отражает производственный опыт по применению ПСС в качестве облицовок форм при изготовлении тяжелых стальных отливок (уплотнение ПСС – пескометным способом).

ПСС не содержат дорогих и дефицитных материалов и применяются в основном для средних и крупных форм, обеспечивая удовлетворительное качество внешних поверхностей отливок. Недостатки ПСС связаны с необходимостью уплотнения смеси в оснастке, с применением пылящего порошкообразного отвердителя и с относительно невысоким качеством поверхности отливок.

3.3.1.5. Цементные самотвердеющие смеси (ЦСС)

ЦСС имеют ограниченное распространение в России. За рубежом применяются более широко, главным образом при изготовлении форм крупных и массивных чугунных (реже стальных) отливок. Свойства ЦСС приведены в табл. 3.9.

В смесь, содержащую ВГС (2,3, см. табл. 3.9), вода вносится вместе с ВГС. В смесях без сахаросодержащих добавок (4) оптимальное водоцементное отношение составляет 0,7...0,8. Газопроницаемость смесей в зависимости от гранулометрического состава песка находится в пределах 100...130 ед. При необходимости отверждение смесей может быть интенсифицировано тепловой сушкой при температуре не более 150 °С. Смесь 4 желательно подсушивать ввиду повышенного влагосодержания. Крупные формы для ответственных отливок подсушивают в течение 1...3 сут. Общий цикл изготовления крупных форм из ЦСС без ускорителей отверждения составляет 3...6 сут.

3.9. Свойства и составы цементных самотвердеющих смесей (ЦСС)

Свойства смесей	Смесь №			
	1	2	3	4
Живучесть, мин	> 90	85	35	40
Прочность при сжатии, МПа:				
в исходном состоянии	—	—	—	0,007
через 1 ч	—	—	—	0,03
» 2 ч	—	0,05	0,7	—
» 3 ч	—	—	—	0,07
» 4 ч	0,1...0,2	0,7	1,1	—
» 24 ч	2,0...2,5	3,0	4,0	1,2
» 48 ч	—	—	—	1,6

Примечание. Содержание компонентов, мас. ч.:

- 1) кварцевый песок 100; портландцемент (ПЦ 400; $S_{уд} = 2500...5000 \text{ см}^2/\text{г}$) 8...12; патока-меясса 2,5...3,0; вода 2,5...3,0;
 2) кварцевый песок 92,33; "ПЦ 400" 3,90; водорастворимые гидролизные сахара (ВГС) – водный раствор с концентрацией сухого вещества 30...50 % (продукт полного гидролиза древесины сульфатным методом) 3,77;
 3) кварцевый песок 88,69; "ПЦ 400" 7,54; ВГС 3,77;
 4) кварцевый песок 100; "ПЦ 400" 10; хлорид кальция 0,5; вода 7.

Деформация ЦСС при нагреве значительно ниже, чем жидкостекольных смесей, а усадка начинает проявляться только при 800 °С, что на 200 °С выше, чем для жидкостекольных смесей, и становится ощутимой лишь при 1200 °С.

Выбиваемость облегченная: остаточная прочность (на сжатие) при нагреве смеси до 800 °С с последующим остыванием на воздухе составляет < 0,1 МПа, однако при нагреве до 1200 °С она существенно возрастает.

Незначительная деформация и более легкая выбиваемость ЦСС позволяют применять их для изготовления крупных ответственных отливок в единичном и мелкосерийном производстве, например сушильных барабанов бумагоделательных машин.

3.3.1.6. Жидкостекольные холоднотвердеющие смеси с жидкими отвердителями

Самотвердеющие жидкостекольные смеси с жидкими отвердителями сложнэфирного (СЭ) типа обладают высокой сыпучестью и низкой прочностью в исходном ("сыром") состоянии – не более 0,003 МПа при сжатии. ХТС с СЭ содержат уменьшенное количество жидкого стекла (3,5...4,0 мас. ч. на 100 мас. ч. песка), легко уплотняются вибрацией или вручную, позволяют получить широкий диапазон значений живучести (в зависимости от температуры песка и окружающей среды), имеют высокую прочность, весьма технологичны, свободны от азота, фосфора, серы, которые могут неблагоприятно влиять на качество отливок. Кроме того, они обеспечивают достижение благоприятных санитарно-гигиенических условий труда.

Ввиду повышенной хрупкости в отвержденном состоянии основной областью применения ХТС с СЭ являются средние и крупные формы. Ограничения для стержней связаны с возможностью трещинообразования в них при транспортировке за подъемы, в связи с чем рекомендуется изготовлять стержни только простой конфигурации. Помимо хрупкости к недостаткам ХТС с СЭ относятся:

отставание в скорости отверждения внутренних слоев формы (стержня) по сравнению с внешними зонами;

усадка при отверждении смеси в оснастке и зажим оснастки;

затрудненная выбиваемость при нагреве смеси выше 700 °С;

более сложная по сравнению с песчано-смоляными смесями регенерация отработанной смеси и ограниченное повторное использование полученного регенерата (как правило, не более 50 %).

Зажим модели не наблюдается на ранней стадии отверждения ($\sigma_{сж} \leq 0,2...0,3 \text{ МПа}$), однако к этому моменту внутренние слои формы практически не отверждены и возможна просадка смеси по ладу полужформы. Для исключения этого оснастка должна иметь повышенные формовочные уклоны (до 8°), а протяжка и кантовка полужформы должны проводиться после объемного отверждения смеси с помощью автоматических поворотно-протяжных устройств.

Технологически необходимая живучесть (в диапазоне 5...30 мин и более) обеспечивается благодаря сочетанию в требуемой пропорции отвердителей быстрого и медленного действия, например, пары диацетин и триацетин, или пары пропиленкарбонат (или кубовые остатки его производства) и триацетин или диацетат этиленгликоля, или пары активированный и неактивированный диацетат этиленгликоля.

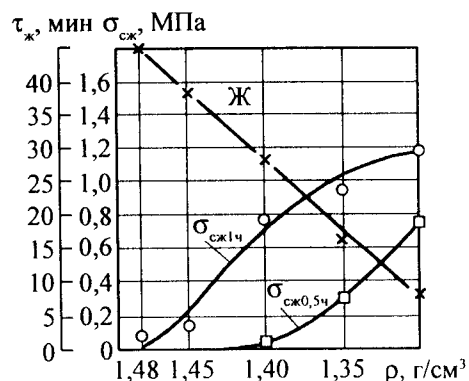


Рис. 3.4. Влияние плотности ρ жидкого стекла на живучесть $\tau_{ж}$ и начальную прочность при сжатии ($\sigma_{сж0,5ч}$, $\sigma_{сж1ч}$) ХТС с 3,5 мас. ч. жидкого стекла и 0,4 мас.ч. отвердителя медленного действия

Для ХТС с СЭ используют жидкое стекло ($M = 2,3 \dots 2,5$). Производства, применяющие этот технологический вариант, должны быть оснащены установкой для подготовки исходного жидкого стекла, имеющего $M = 2,6 \dots 3,0$, с целью доведения M до требуемых значений. При снижении ρ жидкого стекла от 1,46...1,50 до 1,35 г/см³ и менее наблюдается повышение скорости отверждения, конкретно выражаемое в том, что отвердитель медленного действия начинает вести себя как отвердитель быстрого действия (рис. 3.4). Это является дополнительным резервом регулирования скорости отверждения ХТС.

Газопроницаемость ХТС с СЭ определяется в основном зерновым составом песка и составляет 150...200 ед.

Вода разупрочняет поверхность формы или стержня, поэтому применение неводных противопожарных красок в случае жидкостекольных ХТС предпочтительнее, чем водных. При необходимости использования водных красок следует наносить их методом распыления.

Конечная прочность (через 24 ч) для ХТС с одним и тем же СЭ может изменяться от 2,0...2,5 до 7...8 МПа (при сжатии). На величину σ_{24} наибольшее влияние оказывает относительная влажность воздуха.

Остаточная прочность ($\sigma_{ост}$), определяющая выбиваемость смесей, пропорциональна конечной прочности (σ_{24}) и в соответствии с широким диапазоном возможных значений σ_{24} также изменяется в широких пределах.

Газотворность ХТС с СЭ определяется испарением воды, вносимой в составе жидкого стекла, и газообразными продуктами термодеструкции СЭ и составляет 15...17 см³/г. Составы и свойства смесей приведены в табл. 3.10.

3.10. Свойства жидкостекольных ХТС с жидкими отвердителями

Компоненты и свойства смесей	Содержание компонентов, мас. ч., в смеси					
	1	2	3	4*	5	6
Кварцевый песок 1К016А-02Б	100	100	100	100	100	100
Жидкое стекло	3,0	3,5	4,0	2,75**	3,5	3,5
Жидкие отвердители	0,3	0,35	0,4	0,25	0,4	0,4
Живучесть (20 °С), мин	6...7	6...7	6...7	15	35...40	7...9
Прочность при сжатии, МПа:						
через 1 ч	0,85	1,25	1,40	0,5...0,6	0,07...0,12	0,85...0,95
» 2 ч	1,10	1,60	1,85	0,7...0,9	0,8...1,0	1,2...1,4
» 4 ч	1,65	2,25	2,5	1,4...1,6	1,6...1,8	1,9...2,1
» 24 ч	2,3	2,9	3,8	2,5...3,0	5,0...6,0	3,0...4,0
Осыпаемость через 24 ч, %	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	0,2...0,3	≤ 0,1	≤ 0,2

* Для жакетной формовки.

** $\rho = 1,35$ г/см³; для всех остальных вариантов $\rho \geq 1,45$ г/см³; модуль ЖС составляет 2,35...2,45.

Примечание. В качестве жидких отвердителей использовались: в составе 1...3 – пропиленкарбонат; в составе 4 – пропиленкарбонат (0,025 мас. ч.) и технический триацетин (0,225 мас. ч.); в составе 5 – технический диацетат этиленгликоля; в составе 6 – технический диацетат этиленгликоля активированный.

С жидкостекольными ХТС на СЭ связывались оптимистические ожидания как за рубежом, так и в нашей стране (с учетом их экологической чистоты и относительной дешевизны), однако следует констатировать, что они в основном не оправдались. Причины заключаются, во-первых, в ограниченной области применения данной технологии из-за повышенной хрупкости, присущей формам и стержням (при их высокой общей прочности), и, во-вторых, в том, что вопросы получения отливок высокого качества удачнее и проще решаются технологиями, базирующимися на применении синтетических смол.

3.3.1.7. ХТС по ALPHA-SET-процессу

ХТС по ALPHA-SET-процессу успешно конкурируют (преимущественно в Западной Европе) с ХТС на фурановых смолах, несколько уступая им по уровню прочности стержней, но превосходя их по термостойкости, отсутствию N, S и P в своем составе, высокому качеству литых поверхностей и уровню достигаемой экологической безопасности. Процесс универсален, т.е. может применяться с использованием одних и тех же связующих материалов при производстве как чугунных, так и стальных отливок.

Сведения о природе связующего и отвердителя и о составах смесей по ALPHA-SET-процессу были приведены в гл. 2.

Отверждение ХТС количественно иллюстрируется данными, полученными с применением материалов ОАО "Уралхимпласт" (табл. 3.11).

В табл. 3.12 приведены рекомендации по выбору смесей, указанных в табл. 3.11.

3.3.1.8. ХТС по PEP-SET-процессу

Эта разновидность ХТС применяется за рубежом (в основном в США) наряду с ХТС на фурановых смолах и ХТС ПО ALPHA-SET-процессу.

Особенности двухкомпонентного связующего на основе бензилэфирной смолы и полиизоцианата с растворителями и специальными добавками в сочетании с жидким катализатором из класса производных пиридина были подробно описаны в гл. 2.

Данная технология обеспечивает при минимальном расходе связующего (1,2...1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. песка) достижение максимально-

3.11. Составы и свойства ХТС по ALPHA-SET-процессу с использованием материалов ОАО "Уралхимпласт" (г. Н. Тагил)

Компоненты и свойства смесей	Содержание компонентов, мас. ч., в смеси								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Песок формовочный	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Смола ФСМ-А	1,8	2,0	2,5	2,0	2,5	1,8	2,0	2,5	2,0
Отвердитель: А-10	0,36	0,4	0,5	—	—	—	—	—	—
А-15	—	—	—	0,4	0,5	—	—	—	—
А-20	—	—	—	—	—	0,36	0,4	0,5	—
А-60	—	—	—	—	—	—	—	—	0,4
Живучесть смеси, мин, не менее	4,5	4,5	4,5	7,5	7,5	10,0	10,0	10,0	30,0
Время первичного отверждения (активность), мин	13...16	13...16	13...16	19...22	19...22	24...28	24...28	24...28	70...85
Прочность при растяжении, МПа, не менее:									
через 1 ч	0,30	0,40	0,45	0,29	0,38	0,25	0,28	0,32	0
« 2 ч	0,38	0,52	0,60	0,35	0,42	0,35	0,40	0,46	0,20
« 3 ч	0,50	0,60	0,70	0,40	0,45	0,50	0,55	0,62	0,45
« 4 ч	0,55	0,70	0,80	0,55	0,65	0,60	0,70	0,90	0,75

3.12. Рекомендации по выбору составов ХТС по ALPHA-SET-процессору, приведенных в табл. 3.11

№ смеси по табл. 3.11	Содержание связующего, щеги, мас. ч.	Параметры отверждения смеси		Области применения смеси			
		живучесть, мин	время первичного отверждения, мин	при изготовлении стержней		при изготовлении форм	
				Масса стержня, кг	Класс сложности		Серийность производства шт./год
Смеси быстрого отверждения							
1,2	1,8...2,0	4,5	13...16	≤ 10	3...5 (простой конфигурации)	Св. 5000 Мелкие опочные формы	
3	2,5	4,5	13...16	≤ 10	2...5	Св. 5000 500...5000 Мелкие безопочные формы	
4,5	2,0...2,5	7,5	19...22	10...100	2...5 (простой конфигурации)	500...5000 Мелкие опочные формы	
Смеси среднего отверждения							
6	1,8	10,0	24...28	—	—	Средние опочные формы	
7	2,0	10,0		10...100	3...5	500...5000	Средние безопочные формы
8	2,5	10,0		10...100 Св. 100	2...5	500...5000 < 500	
Смеси медленного отверждения							
9	2,0	30	70...85	> 100 (особо крупные стержни)	3...5	Крупные и особо крупные опочные формы	

го уровня прочностных характеристик стержней. В то же время затраты на материалы по данной технологии выше, чем для других типов ХТС (в связи с существенно более высокой стоимостью материалов); особо жесткие требования предъявляются к качеству и степени осушки кварцевого песка.

Отверждение ХТС иллюстрируется количественными данными, полученными с применением материалов фирмы Ashland (США).

Состав смеси, мас. ч.: обогащенный кварцевый песок 02-0315 с влажностью не более 0,1...0,2 % – 100; бензил-эфирная смола с растворителями и модификаторами (компонент 1) PEP-SET 5110 – 0,75; полиизоцианат с растворителями и модификаторами (компонент 2) PEP-SET 5230 – 0,75; жидкий катализатор на основе производных пиридина PEP-SET 3500 – 2,5 % на массу компонента 1.

Катализатор предварительно вводят в компонент 1 и тщательно с ним перемешивают. В лабораторный смеситель лопастного или катковоготипа к кварцевому песку добавляют компонент 1 с предварительно растворенным в нем катализатором и перемешивают 1 мин, далее вводят компонент 2 и перемешивают еще 1 мин, после чего выгружают смесь и готовят из нее стандартные образцы-восьмерки, уплотняя их с помощью лабораторного копра.

Параметры отверждения при температуре воздуха и песка 24 °С и относительной влажности воздуха 50 %: живучесть – 5 мин; время выдержки до разъема оснастки – 6,5 мин; прочность на разрыв, МПа, через: 1 ч – 2,1; 3 ч – 2,4; 24 ч – 2,6.

Из представленных данных следует, что помимо очень высокого уровня прочности данная технология обеспечивает также минимальный интервал между сроком живучести смеси и временем, позволяющим извлечь стержень из оснастки (в данном случае – всего 1,5 мин).

Применяя другие марки компонента 1 (PEP SET 5125, 5230, 1505), компонента 2 (PEP SET 2590) и катализатора (PEP SET 3595), можно получать ХТС с живучестью в интервале 45 с...18 мин и с временем первичного отверждения 1...25 мин.

Технология используется преимущественно при производстве чугунного и цветного литья; в последнем случае в состав компонента 1 вместо бензил-эфирной смолы входит алкилполиэфирная смола, обеспечивающая более эффективное разупрочнение смеси на операции выбивки. Изготовление стальных отливок возможно, но с известными ограничениями ввиду наличия в компоненте 2 и в катализаторе малого количества азота.

3.3.2. Смеси, отверждаемые продувкой газами и аэрозолями

Масштабы применения технологических процессов изготовления массовых, крупносерийных и серийных стержней из смесей этого типа быстро растут. Постоянно совершенствуются связующие композиции, так и способы их отверждения.

Смеси по Cold-box-amin-процессу. Эта технология, являющаяся ведущей в мировом производстве отливок массового и крупносерийного выпуска, была подробно описана в гл. 2.

Здесь мы ограничимся иллюстрацией составов и физико-механических свойств смесей по данным ведущих мировых фирм, поставляющих материалы для Cold-box-amin-процесса. Следует принять во внимание некоторую относительность в показателях уровня прочностных характеристик, так как последние зависят от многих факторов, в том числе от качества и расхода связующего, составов газовой смеси и режимов ее продувки и др.

По данным фирмы Ashland, состав смеси, мас. ч.: кварцевый песок озерный – 100; Isocure 308 (компонент 1) – 0,75; Isocure 11-606 (компонент 2) – 0,75.

В качестве амина используется материал Isocure 702 (диметилэтиламин), расход амина 8 % от связующего. Прочность на разрыв, МПа: 1 мин – 0,77; 1 ч – 1,40; 2 ч – 1,75; 24 ч – 2,03.

Представление о живучести смеси дает изменение показателей σ_p через 1 мин и через 24 ч при различной выдержке готовой смеси (до продувки) при температуре 21 °С и относительной влажности воздуха 40 %:

выдержка готовой смеси, ч:	0	1	2	3	4	5
σ_p , МПа, через:						
1 мин	0,77	0,63	0,49	0,42	0,35	0,28
24 ч	2,17	1,47	1,26	1,05	0,91	0,84

Если принять за показатель живучести интервал времени выдержки, при которой прочность падает на 20 %, то по "первичной" прочности (через 1 мин) живучесть составляет чуть более 1 ч, а по конечной (через 24 ч) – не более 1 ч.

Влагостойкость смеси оценивалась путем суточной выдержки образцов на воздухе при температуре 21 °С и при относительной влажности воздуха от 0 до 100 %:

относительная влажность воздуха, %	0	50	75	85	100
σ_p , через 24 ч, МПа	1,82	1,86	1,89	1,05	0,24

Из приведенных данных следует, что критическая относительная влажность воздуха составляет 85 % и более, при этом наблюдается резкое разупрочнение образцов.

Составы и изменения прочностных свойств смесей по Cold-box-amin-процессу на связующих материалах фирмы Furtenbach (Австрия) приведены в табл. 3.13.

Критический показатель относительной влажности воздуха составляет, по данным фирмы, 80 %.

3.13. Cold-box-amin-процесс на материалах фирмы Furtenbach

Компоненты и вид прочностных испытаний	Содержание компонентов, мас. ч., и показатели прочности для смеси			
	1	2	3	4
Кварцевый песок F 32 (AFS 58)	100	100	100	100
Компонент 1*	0,6	0,6	0,6	0,6
Компонент 2**	0,6	0,6	0,6	0,6
Режимы продувки	"ДМИА*** + азот" = 0,3 с, 0,1 МПа (0,05...0,20 % на массу образца); воздух = = 5 с, 15 МПа			
Температура и относительная влажность воздуха	22 °С, 50 %			
$\sigma_{из}$, МПа, через:				
сразу после продувки	1,6	1,8	1,5	1,9
10 мин	3,0	3,2	2,5	3,1
24 ч	4,3	5,0	3,8	4,5

* Соответственно: фриодур 73А, фриодур 75А, фриодур 81А, фриодур 83А.

** Соответственно: фриодур 73В, фриодур 75В, фриодур 81В, фриодур 83В.

*** Диметилизопропиламин (см. гл. 2).

Смеси по Ероху-SO₂-процессу. Технология была описана в гл. 2. Ниже будут приведены состав и прочностные характеристики смеси с отечественными связующими материалами, выпускаемыми фирмой ТОО "Полион-П".

Содержание связующего "Эпак-1" 1,2...1,6 мас. ч., содержание гидропероксида 0,6...0,8 мас. ч. на 100 мас. ч. кварцевого песка.

После уплотнения пескодувным способом смесь отверждают продувкой SO₂ (0,5...1,0 с), остатки SO₂ удаляют из стержня продувкой осушенным сжатым воздухом (5...20 с). Прочность стержней на разрыв, МПа, через: 30 с – 1,4; 24 ч – 2,0.

Смеси по FREE-RADICAL (FRC)-процессу. Описание процесса и материалов см. гл. 2. По данным фирмы Ashland, смесь содержит, мас. ч.: на 100 мас. ч. кварцевого песка 0,78 компонента 1 (ISOSET 4304) и 0,42 компонента 2 (гидропероксид ISOSET 4305). Перед введением на песок компоненты 1 и 2 смешивают друг с другом. Отверждение – кратковременной продувкой 100%-ным SO₂ с последующей продувкой осушенным воздухом. Прочность стержней на изгиб, МПа, через: 30 с – 1,6...2,8; 24 ч – 3,0...4,0.

Смеси по BETA-SET-процессу. Описание процесса и материалов, в нем применяющихся, см. гл. 2. Составы и прочностные свойства приводятся по данным фирмы Furtenbach. Смесь содержит, мас. ч.: кварцевый песок F 32 (AFS 58) – 100, смола BETA-SET B-1 – 2,0.

Свойства смолы: $\rho = 1,26 \text{ г/см}^3$, содержание свободных фенола и формальдегида соответственно менее 3 % и менее 0,1 %.

Песок смешивают со смолой в течение 1...2 мин в смесителе любого типа. Живучесть смеси – до 4 ч.

Отвердитель – метилформиат, поставляется фирмой в виде жидкого при нормальной температуре продукта BETA-SET ВН 50. В генераторе при нагреве метилформиат переводится в состояние пара и подается в оснастку со смесью в токе сжатого воздуха (без осушки последнего). Расход BETA-SET ВН 50 – свыше 30 % на массу смолы, время продувки – от 5 до 30 с.

Прочность на изгиб, МПа, через: 0 с – 0,55; 10 мин – 1,7; 1 ч – 1,9; 24 ч – 2,2.

Смеси по Resol-CO₂ (Феноху-CO₂)-процессу. Процесс был подробно описан в гл. 2; здесь же он иллюстрируется данными фирмы Fosesco (Англия).

Основой связующего является ошелаченная фенолоформальдегидная смола, которая синтезируется при молярных отношениях: фенол/формальдегид = 1:2,3, фенол/гидроокись калия (КОН, в пересчете на сухое вещество) = 1:2. КОН используется в виде 50%-го водного раствора.

Связующее содержит, мас. доля, %: ошелаченную смолу – 89,24, буру (Na₂B₄O₇·10H₂O) – 8,18, гамма-аминопропилтриэтоксисилан – 0,58, алкилэфир диэтиленгликоля (моно- или диметилкарбитол) – 2,0 (итого – 100 мас. ч. связующего).

Состав смеси, мас. ч.: песок Chelford 60 (AFS 62) – 100, связующее – 3,0. Температура воздуха 19...20 °С.

Цилиндрический образец (диаметром и высотой 50 мм) продувается CO₂ под давлением 0,035 МПа с расходом CO₂ 6 л/мин при времени продувки от 30 до 120 с. Результаты испытаний приведены в табл. 3.14.

Смеси по CO₂-процессу на жидком стекле* содержат на 100 мас. ч. песка 3...7 мас. ч. жидкого стекла с модулем 2,0...2,6 и с плотностью 1,45...1,52 г/см³. При изготовлении форм вводят дополнительно 3...5 мас. ч. формовочной глины, что обеспечивает прочность в сыром состоянии (до продувки CO₂) 0,015...0,03 МПа (на сжатие).

3.14. Свойства смесей по Resol-CO₂-процессу

Параметры испытаний	Связующее содержит:								
	монометилкарбитол – 2 % (мас.)			диметилкарбитол – 2 % (мас.)			без алкилкарбитола		
Время продувки CO ₂ , с	30	60	120	30	60	120	30	60	120
$\sigma_{сж}$, МПа:									
сразу после продувки	1,83	2,14	2,45	1,73	1,96	2,11	1,38	1,59	1,88
через трое сут. на воздухе (температура 18...20 °С, относ. влажность 40...45 %)	3,10	3,27	3,36	2,76	3,38	2,89	2,07	2,13	2,05
через трое сут. на воздухе (температура 24...26 °С, относ. влажность 75...80 %)	3,00	2,94	2,94	2,61	3,03	2,83	2,03	2,03	2,03

* В работе принимал участие Крохотин В.Л.

Для сохранения пластических свойств, а также снижения осыпаемости и чувствительности к перепродукке CO_2 снижают модуль жидкого стекла путем введения в смесь раствора едкого натра (см. гл. 2).

Основное влияние на прочность смесей, продутых CO_2 , оказывают модуль жидкого стекла и режимы продувки.

При изготовлении средних и крупных стержней большое значение имеет прочность при долговременном хранении, в этом случае используют жидкое стекло с пониженным модулем (2,0...2,3).

При изготовлении мелких и средних стержней крупносерийного производства требуются повышенные показатели прочности сразу после продувки, в этом случае используют жидкое стекло с модулем 2,4...2,8. Недостатками смесей с высокомодульным жидким стеклом являются снижение прочности при хранении, повышенная осыпаемость и чувствительность к перепродукке. Для устранения этих недостатков применяют упрочняющие добавки – акриловые и метакриловые полимеры, бораты и фосфаты натрия, некоторые синтетические смолы, декстрин, глюкозу, технические сахара, многоатомные спирты. Многие из этих добавок одновременно улучшают выбиваемость. Примером комплексной добавки, способствующей упрочнению и улучшению выбиваемости, служит крахмальный гидролизат с декстрозным эквивалентом 0,5 в сочетании с натрийметаборатом (заимствовано из практического опыта Чехии). Будучи введенная в относительно высокомодульное жидкое стекло (в соотношении 1:1) данная добавка обеспечивает $\sigma_{сж}$ сразу после продувки 1,7 МПа, после хранения 24 ч при влажности воздуха 50 % – 5,5 МПа, при влажности воздуха 90 % – 1,7 МПа.

Упрочняющее и стабилизирующее действие оказывает добавка синтетической фенолоформальдегидной смолы в жидкое стекло (1 мас. ч. на 3 мас. ч. ЖС с $M = 2,4$): прочности возрастают в 1,8...3 раза.

Упрочнение обеспечивают также монофосфат натрия и полифосфаты натрия различной молекулярной массы.

Удовлетворительным режимом продувки CO_2 является давление продувки 0,05...0,1 МПа при расходе 2...20 $\text{дм}^3/\text{мин}$. Экономия CO_2 и предотвращение "переудува" достигаются продувкой смесью CO_2 и воздуха. Оптимальное содержание CO_2 в газовой смеси составляет 40...60 %. При этом длительность продувки возрастает.

Прочность образцов из смеси с 6 мас. ч. жидкого стекла с $M = 2,0$ и 2,8 и плотностью 1,48 $\text{г}/\text{см}^3$ при хранении на воздухе с $w_{\text{отн}} = 50...70$ % приведена в табл. 3.15.

Смеси, продутые CO_2 , гигроскопичны, так как продукты отверждения – карбонаты и силикагель – гидрофильны и частично растворимы в воде. Введение гидрофобизаторов должно способствовать стабилизации

3.15. Прочность образцов, продутых смесью воздуха и CO_2

Концентрация CO_2 в газовой смеси, %	$\sigma_{сж}$, МПа, после выдержки, ч									
	$M = 2,0$					$M = 2,8$				
	0	24	48	120	240	0	24	48	120	240
20	0,6	1,4	3,9	7	6,4	0,6	1,5	1,9	2,1	2,1
40	0,9	5,5	6,7	7	5,8	1,2	1,3	1,5	1,2	0,5
60	1,1	3,8	4,2	4,1	3,6	1,0	0,7	0,5	0,2	0,2
80	1,2	3	3,3	3	2,3	0,9	0,5	0,4	0,3	0,3
100	1,2	4,1	4,4	4,3	3,4	1,1	0,9	0,7	0,6	0,4

прочности при хранении стержней и форм, особенно при повышенной влажности. Для этого пригодны анионоактивные и неионогенные ПАВ, в частности алкиларилсульфонаты и алкилсульфаты, щелочные соли фосфатных эфиров, из неионогенных – оксалаты спиртов жирного ряда, этоксилированные спирты, сложные эфиры, этоксилаты этилендиамина и др. Применение ПАВ не исключает модифицирования жидкого стекла упрочняющими и разрушающими добавками; целесообразно применять эти материалы в комплексе. Применение ПАВ препятствует также обсыханию смеси, одновременно повышает ее живучесть, что важно при изготовлении крупных отливок, наличии длинных трактов передачи смеси в цехах. Из ПАВ, выпускаемых у нас, хорошо зарекомендовали себя паста РАС и дибутилнафталинсульфонат.

Прочность смесей после продувки зависит от влажности воздуха. Упрочняющие и гидрофобизирующие добавки снижают разупрочнение во влажной среде.

Для улучшения выбиваемости, снижения остаточной прочности смесей с жидким стеклом применяют органические и неорганические добавки. Первые более эффективны, если смесь прогревается до температур, не превышающих 500...600 °С, вторые – при прогреве до 700...800 °С и выше. Соответственно первые используют, как правило, для чугунных отливок, вторые – для стальных. Универсальное связующее может содержать оба вида разрушающих добавок или комбинацию разрушающей и упрочняющей добавок.

Органические добавки выделяют при деструкции сажистый (блестящий) углерод, другие – газообразные и конденсированные продукты, которые препятствуют образованию прочного конгломерата из связующего и

песка. Примеры таких добавок были приведены выше. Содержание их в смесях составляет 1...1,5 мас. ч.

Из неорганических продуктов, улучшающих выбиваемость, применяют (1...5 мас. ч.) каолиновые глины, карбонаты натрия и кальция, алюминаты, бораты, хлориды, сульфат алюминия, перлит, вермикулит, пирофиллит, триполифосфат, другие виды фосфатов.

* * *

При выборе того или иного варианта технологии для конкретной номенклатуры отливок следует учитывать возможность образования специфических литейных дефектов. По материалам фирмы Ashland дана качественная оценка различных технологий по технологическим пробам, принятым для оценки склонности смесей к образованию литейных дефектов (табл. 3.16). Данные являются ориентировочными и подлежат уточнению при производственных испытаниях.

3.16. Склонность к образованию литейных дефектов при использовании различных технологий

Наименование дефекта	Процесс			
	Cold-box-amin	Ероху-SO ₂ и FRC	BETA-SET	CO ₂ на жидком стекле
Эрозия	2	3	1	1
Просечки	3	2	2	2
Чистота поверхности	2	2	3	4
Газовые раковины	2	1	1	2
Проникновение металла	2	2	3	3
Образование блестящего углерода	3	2	1	1
Выбиваемость	3	2	1	5

Примечание. 1 – отлично, 2 – хорошо, 3 – удовлетворительно, 4 – плохо, 5 – очень плохо.

Глава 4

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К вспомогательным материалам и составам относят: припылы, разделительные смазки и полупостоянные покрытия для оснастки, клеи для ремонта и склейки стержней и форм, замазки для заделки дефектов форм, стержней и отливок, прокладочные жгуты (шнуры) для форм, фитили для образования вентиляционных каналов в стержнях, экзотермические смеси для элементов литейных прибылей с целью подогрева металла прибылей, теплоизоляционные материалы и составы, в том числе в виде засыпок на зеркало металла в ковшах и в виде элементов прибылей, огнеупорные материалы для литейно-металлургического припаса (керамические элементы для литниковых систем, сетки для фильтрации металла, материалы для футеровки разливочных ковшей и т.п.). Кроме того, в составах формовочных и стержневых смесей используются многочисленные добавки служебного назначения для улучшения или достижения некоторых специальных свойств.

4.1. ПРИПЫЛЫ, РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СМАЗКИ И ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЛИТЕЙНОЙ ОСНАСТКИ

В качестве припылов используют тонкодисперсные порошки серебристого графита, талька, ликоподия и др.

Графит кристаллический литейный (графит серебристый, ГОСТ 5279–74) применяют: для покрытия рабочих поверхностей оснастки для изготовления форм и стержней при получении чугунных отливок сложной конфигурации с поверхностью повышенного качества, в качестве припыла на оснастку при получении отливок средней сложности.

Тальк порошкообразный и микротальк (ГОСТ 21234–75, ГОСТ 21235–75, марка ТП) – минерал 3MgO·4SiO₂·H₂O.

Сажа белая (ГОСТ 13797–84).

Ликоподий – порошок из спор растения плауна. Не смачивается водой. В практике применяется также искусственный ликоподий КС, представляющий собой мелкоизмельченный мрамор, лакированный стеарином. Припыливание ликоподием рекомендуется проводить из мешочка, нанося его на рабочую поверхность оснастки тонким и ровным слоем.

Высокие антифрикционные свойства обеспечивает порошок дисульфида молибдена (MoS_2). Для удержания его на вертикальных поверхностях моделей рекомендуется выполнять поверхности слегка шероховатыми. При этом возможно использование моделей, не имеющих лицевых уклонов.

Разделительные смазки. Уменьшение адгезии (прилипаемости) смеси к оснастке и снижение износа оснастки достигаются при применении разделительных смазок и полупостоянных покрытий.

Разовые разделительные покрытия в виде суспензий серебристого графита в углеводородных или нефтяных растворителях обладают высокими антифрикционными свойствами, однако графит загрязняет модельную оснастку, скапливаясь в углах впадин моделей и в местах сочленения моделей с плитами, и может служить источником науглероживания поверхности отливок. Лучшие результаты обеспечиваются с помощью смазок, представляющих собой растворы олеиновой кислоты в нефтяных растворителях.

Основная область применения разделительных смазок – формы из песчано-глинистых смесей (ПГС), изготавливаемые по-сырому, а также формы и стержни из холоднотвердеющих или жидкотвердеющих смесей (ХТС и ЖСС).

Перечень составов разделительных смазок для оснастки приведен в табл. 4.1.

4.1. Разделительные смазки для оснастки

Компоненты	Массовая доля компонентов в смазке, %	Область применения
Машинное масло	85...90	Формы ПГС по-сырому
Графит серебристый (ГОСТ 5279-74)	10...15	
Антифрикционная модельная смазка ОК-72 – раствор олеиновой кислоты в керосине	Концентрация 5...10 %	Формы ПГС по-сырому (для деревянной и металлической оснастки), ХТС на смолах
Разделительное покрытие РТС: талловое масло сырое или талловое масло легкое (или талловое масло лиственных пород)	20	Формы ПГС по-сырому, формы и стержни из жидкостекольных смесей, стержни и формы из смоляных ХТС
Осветительный керосин	80	

Продолжение табл. 4.1

Компоненты	Массовая доля компонентов в смазке, %	Область применения
Канифоль (ГОСТ 19113-84), керосин	1:10 по массе до плотности 0,82...0,84 г/см ³	Формы и стержни ЖСС на жидком стекле
Масло индустриальное общего назначения (ГОСТ 20799-88)	–	Протирка металлических стержневых ящиков
Керосин	65...88	Автоматические линии формовки по-сырому
Отход рафинации хлопкового масла	12...35	
Хлорпарафин	5...15	Формы ПГС по-сырому, ХТС на смолах
Керосин или уайт-спирит	Остальное	
Серебристый графит	10...15	Формы ПГС по-сырому
Машинное масло	4,5...6,5	
Хозяйственное мыло	4...5	
Вода	Остальное	
Серебристый графит	5...15	Стержни теплового отверждения (на лигносульфонатах и др.)
Побочный продукт ректификации таллового масла (талловый пек)	18...38	
Отход производства ланолина	7...17	
Керосин	Остальное	
Лигносульфонаты технические (ЛСТ)	10...30	Формы ЖСС (на жидком стекле)
Вода	55...85	
Сульфенол	5...15	
Насыщенный водный раствор хлористого кальция	$\rho = 1,15...1,17$ г/см ³	Жидкостекольные смеси, в том числе ЖСС
Водный раствор эмульсола	Концентрация 50 %	ЖСС на жидком стекле

Продолжение табл. 4.1

Компоненты	Массовая доля компонентов в смазке, %	Область применения
Смесь мазута с керосином	1:1	ЖСС на жидком стекле
Полиизобутиленовый каучук (с молекулярной массой до 30 000)	0,1...5,0	ХТС на смолах (стержни, формы), стержни по SO ₂ -процессу
Бензин или керосин, или уайт-спирит	95,0...99,9	
Смазка предохранительная СП-3: смазка 59Ц (ГОСТ 5702-75); серебристый графит	До получения сметанообразной консистенции	Стержни из смоляных ХТС
Смазка СКТ-Р – 3 %-ный раствор синтетического термостойкого каучука марки СКТ в уайт-спирите	–	Для нагреваемой (190...250 °С) оснастки (термостойкость покрытия 300 °С)
Кремнийорганическая водная эмульсия КЭ-60-09 или КЭ-10-01	Каучук разбавлен дистиллированной водой в соотношении 1:15	Для нагреваемой (190...250 °С) оснастки

Полупостоянные покрытия защищают оснастку (преимущественно деревянную) от преждевременного износа и одновременно уменьшают прилипаемость смеси к оснастке. Перечень составов полупостоянных покрытий приведен ниже.

1. Нитроцеллюлозная эмаль НЦ 5123 (ГОСТ 7462-73). Широко употребляемое покрытие. Его недостатки – невысокая влажостойкость и в связи с этим необходимость использовать разовые смазки на основе углеводородов, предохраняющих эмаль от водопоглощения; относительная недолговечность.

2. Нитроцеллюлозная эмаль НЦ 5123 + 3...5 % битумного лака. Введение битумного лака частично устраняет недостатки, свойственные эмали НЦ 5123.

3. Эпоксидная эмаль ЭП-773. Влажостойкое покрытие. Его недостатки – хрупкость, невысокая износостойкость и дороговизна.

4. Покрытие состава, мас. доля, %: химически стойкий лак (ХСЛ; ГОСТ 7313-75) – раствор перхлорвиниловой смолы в растворителе Р-4 – основа; форполимер полиуретанового каучука – продукт взаимодействия полифурита ($M = 1350...1500$) и 2,4-толуилдиизоцианата 2...12; сшивающий агент – 45%-ный раствор 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана в ацетоне 0,8...4,5. Время высыхания лака 15...40 мин. Недостаток – относительно невысокая износостойкость (до 1000 съемов).

5. Покрытие состава, мас. ч.: эпоксидная смола ЭД-5 100; дибутилфталат 10...15; полиэтиленполиамин 10...20; химически стойкий лак ХСЛ 100. Область применения – металлическая и деревянная оснастка при изготовлении стержней из ЖСС на жидком стекле и феррохромовом шлаке. Срок службы деревянной оснастки повышается в 2...3 раза. Отпадает необходимость в использовании разовых разделительных смазок.

6. Покрытие состава, мас. доля, %: низкомолекулярный силоксановый каучук 37...41; бензин "Калоша" 39...53; этилсиликат-40 (ГОСТ 26371-84) 8...18; отвердитель – аминосилан АГМ-9 или кубовые остатки его ректификации АБК-2 – 1,5...2,5. Износостойкость 30 000 съемов. Прочность на истирание до 6 МПа.

4.2. ЛИТЕЙНЫЕ КЛЕИ

Назначение – склеивание стержней. Клей должен иметь хорошую кроющую способность при нанесении на склеиваемые поверхности, обеспечивать требуемую прочность склеивания, обладать минимальной гигроскопичностью. Прочность клеевого соединения определяют при растяжении предварительно распиленных по минимальному сечению склеенных стандартных стержней-восьмерок с последующим испытанием высушенных и охлажденных образцов. Примеры составов для склеивания стержней приведены в табл. 4.2.

При производстве стержней в горячей оснастке на КамАЗе использовали самотвердеющий клей состава, мас. доля, %: смола ФПР-24 48; пылевидный кварц 52; катализатор ФС 26/6 11,9...13,3 (сверх 100 %); изопропанол 2,6...1,3 (сверх 100 %).

4.2. Составы (мас. доля, %) для склеивания стержней

Компоненты	Номер состава							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Огнеупорная глина	50	20...30	10...20	—	18...28	—	15...40	—
Технические лигно-сульфонаты ($\rho = 1,24 \dots 1,25 \text{ г/см}^3$)	50	—	64...82	—	60...65	—	—	—
Декстрин	—	—	—	1...10	—	—	—	—
Пылевидный кварц	—	Осно- ва	—	Осно- ва	—	—	10...25	—
Жидкое стекло	—	30...40	—	20... 55 ^{*1}	—	20...50	30...55	56,7... 61,6
Поливинилацетатная дисперсия	—	2...4	—	—	—	—	—	—
Полигликоли	—	—	8...16	—	—	—	—	—
Гипан ^{*2}	—	—	—	—	12...17	—	—	—
Стиромаль ^{*3}	—	—	—	—	—	—	0,2... 0,7	—
Бентонит	—	—	—	—	—	10...15	—	—
Молотый известняк (0,02...0,10 мм)	—	—	—	—	—	10...40	—	—
Асбест	—	—	—	—	—	—	—	1,7... 2,1
Кальцинированная сода	—	—	—	—	—	—	—	2,8... 3,2
Тальк	—	—	—	—	—	—	—	30,2... 36
Вода	20 ^{*4}	10...20	—	8...10	—	—	2...15	2,8... 2,9

^{*1} Модуль жидкого стекла 2,8...3,0, $\rho = 1,49 \dots 1,51 \text{ г/см}^3$.

^{*2} Продукт омыления полиакрилонитрила гидроксидом натрия.

^{*3} Сополимер стирола и малеинового ангидрида.

^{*4} Сверх 100 %.

4.3. ЗАМАЗКИ

Назначение: заделка поверхностных дефектов стержней (швов, трещин, сколов) при их окончательной отделке. Замазки должны иметь хорошую пластичность, после подсушки не должны давать трещин и отслаиваться от стержней. Составы для заделки дефектов стержней приведены в табл. 4.3.

При изготовлении стержней и форм из ХТС для заделки могут использоваться рабочие составы ХТС с предварительным нанесением на поврежденное место слоя смолы или жидкого стекла и с применением крепящих шпилек.

4.3. Составы (мас. доля, %) для заделки дефектов поверхности стержней и форм

Компоненты	Номер состава								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Кварцевый песок	—	47,6	60	30	—	—	—	—	—
Черный графит	65,90	—	25	—	—	—	—	—	—
Бентонит	8,67	3,9	—	—	—	—	—	10	—
Формовочная глина	—	—	15	40	—	—	6...10	—	—
Пылевидный кварц	—	—	—	30	—	—	—	—	—
Полужирный песок	—	—	—	—	34... 26	60	—	90	36... 38
Тальк	25,43	20,0	—	—	63... 70	30	94... 90	—	63... 60
Железный сурик	—	—	—	—	—	10	—	—	—
Декстрин	—	—	—	—	—	—	—	—	1...2
Пектиновый клей	—	—	—	—	1...2	—	—	—	—
Технические лигносульфонаты	—	—	—	2*	2	—	—	—	1...2*
Крахмалит или ЭКР	—	4,3	—	—	—	—	—	—	—

Продолжение табл. 4.3

Компоненты	Номер состава								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Кристаллический едкий натр	–	0,6	–	–	–	–	–	–	–
Вода	60*	23,6	30*	13*	30...40*	30...–35*	20...30*	20...30*	30...40*
Область применения по типу сплава	Сч	Сплавы Al и Cu	Сч, медные сплавы	Сталь	Алюминиевые сплавы				

* Сверх 100 %.

Примечания: 1. Для приготовления состава 2 NaOH (кристаллический) отдельно смешивается с водой, нагретой до 50 °С, и с крахмалитом.

2. Состав 1 – по данным АвтоВАЗа. 3. Для сохранения пластичности замазку хранят в закрытой таре.

4.4. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИСПРАВЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ ОТЛИВОК И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРМ

Замазки и шпатлевки для исправления дефектов отливок приведены в табл. 4.4.

4.4. Замазки и шпатлевки для исправления дефектов отливок

Компоненты	Номер состава			
	1	2	3	4
	Мас. ч.	Мас. доля, %		
Эпоксидная смола ЭД-5	100	Основа	4,5...9,0	Основа
Смола полиэфирная ПН-1	–	9...16	–	–
Инден-кумароновая смола	–	–	13,0...17,5	–
Дибутилфталат	30...40	–	–	–
Канифоль	–	–	0,5...2,0	–
Ацетон	–	–	11,0...55,0	–

Продолжение табл. 4.4

Компоненты	Номер состава			
	1	2	3	4
	Мас. ч.	Мас. доля, %		
Порошок Fe ₂ O ₃ (железный сурик) или порошок феррохрома	20...30 0	9...16	Основа	–
Алюминиевая пудра	–	9...24	–	–
Бегхаузная пыль или феррохромовый шлак	–	–	–	38...62
Полиэтиленполиамин	10...15	6...16	2,0...7,0	–
Дицианэтилдиглицилтриамин	–	–	–	5,7...6,2

Замазки и шпатлевки для исправления дефектов металлических форм приведены в табл. 4.5.

4.5. Составы замазок и шпатлевок (мас. доля, %) для исправления дефектов металлических форм

Компоненты	Номер состава	
	1*	2
Хромомагнетитовый порошок	72...76	–
Тальк	–	20...25
Огнеупорная глина	8...10	3...5
Чугунная пыль	–	15...20
Поваренная соль	–	5...10
Жидкое стекло ($M = 2,6...3,0$, $\rho = 1,48...1,50$ г/см ³)	7...10	5...10
Едкий натр (водный раствор, $\rho = 1,43...1,45$ г/см ³)	2...3	–
Вода	Остальное	Остальное

* Отверждение покрытия: сушка 20...30 ч при 20 °С и 2...3 ч при 80...90 °С. Огнеупорность покрытия 1900 °С. Эксплуатационная стойкость кокилей повышена в 2 раза (до 510...525 съемов).

Материалы для исправления дефектов отливок методом пропитки под давлением и при разрезении. Отливки с пористостью, подвергающиеся испытаниям на герметичность (например, в компрессорном и холодильном машиностроении и т.п.), пропитываются жидкими герметиками (жидким стеклом и композициями на его основе, бакелитовым лаком и др.), как правило, путем вакуумирования в автоклаве. Наиболее эффективным жидким герметиком является метакрилат полиэтиленгликоля.

Анаэробный герметик Анатерм-1 благодаря низкой вязкости и капиллярному эффекту позволяет герметизировать отливки простым нанесением кистью. Стадии процесса: пассивирование отливок, сушка при 100...120 °С, обезжиривание ацетоном или бензином "Калоша", сушка для удаления растворителя (80...100 °С), нанесение герметика кистью 2...3 раза через 15...30 мин с наружной и, по возможности, с внутренней стороны отливки, естественная сушка 12...24 ч или тепловая (80...100 °С, 1...1,5 ч). Температура эксплуатации отливок, пропитанных герметиком Анатерм-1, от -193 до +150 °С.

Наиболее эффективным способом исправления газовых и усадочных пор открытого и закрытого типа в отливках ответственного назначения с одновременным улучшением их пластичности и прочности является метод горячего изостатического прессования, заключающийся в обработке отливок (в том числе стальных) в среде аргона при температуре 1400 °С под давлением 150...200 МПа.

4.5. ПРОКЛАДОЧНЫЕ ЖГУТЫ

Назначение: уплотнение разъемов при сборке форм, а также знаков стержней и литниковых чаш.

Жгуты должны обладать пластичностью, достаточной прочностью на растяжение (0,04...0,05 МПа) и противостоять воздействию жидкого металла. Примеры составов масс для прокладочных жгутов приведены в табл. 4.6. Составы масс 2, 3, 4, 5 готовят непосредственно в литейном цехе, составы 1 и 6 готовят централизованно. Из состава 6 изготавливают прокладочные жгуты диаметром 8...30 мм, длиной (690 ± 10) мм – согласно ТУ 2-043-588-84 со сроком годности жгутов не менее 6 мес. Расход жгута 2,5...4,0 кг/т годных отливок. Достигаемое в результате применения жгутов снижение массы заливок составляет 6...12 кг металла/т годных отливок.

4.6. Составы (мас. доля, %) масс для прокладочных жгутов

Компоненты	Номер состава					
	1	2	3	4	5	6
Молотый асбест	60...80	–	–	–	–	65
Молотая глина	–	50	10...15	Основа	–	–
Битум нефтяной (БН-П)	10...20	25	–	20...28	–	16
Минеральное масло	10...20	–	–	–	–	–
Индустриальное масло И-40А	–	–	–	–	–	19
Бентонит	–	–	–	–	35...40	–
Тальк	–	–	–	–	10...12	–
Жидкое стекло	–	–	–	–	48...55*	–
Кварцевый песок	–	–	85...90	–	–	–
Хлорид кальция или магния	–	–	–	23...32	–	–
Вода	–	25	20...25**	8...10	–	–

* Плотность 1,34...1,36 г/см³.

** Сверх 100 %.

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 на 1 т годных отливок.

4.6. СТЕРЖНЕВЫЕ ФИТИЛИ

Назначение: облегченный газоотвод из стержней в процессе заливки металла. Рекомендуемые составы смесей для фитилей приведены ниже.

А. Для стержней, высушиваемых при температуре 220 °С и выше, мас. доля, %: битум № 5 80; парафин 15; петролятум 5.

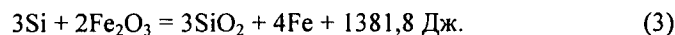
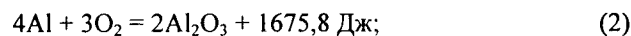
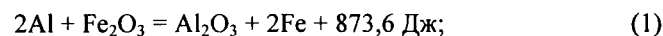
Б. Для стержней, высушиваемых при температуре ниже 220 °С, мас. доля, %: битум № 3 80; парафин желтый 20.

Для стержней из песчано-смоляных ХТС рекомендуется применение капроновых шнуров, представляющих собой упругую трубку диаметром 7 мм из капроновых моноволокон и хлопчатобумажных нитей, которую размещают в стержне в процессе подачи смеси в стержневой ящик.

4.7. ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ СМЕСИ ДЛЯ РАЗОГРЕВА МЕТАЛЛА В ЛИТЕЙНЫХ ПРИБЫЛЯХ

Экзотермические смеси используют для обогрева литейных прибылей с целью повышения эффективности питания отливок, сокращения массы прибылей и повышения выхода годных отливок.

Источником выделяющейся теплоты служит реакция окисления алюминия (в виде порошка, стружки или крупки), а также кремния (в составе ферросилиция, силикокальция и др.):



Составы экзотермических смесей включают следующие пять групп компонентов:

окисляемые компоненты (алюминий, ферросилиций, силикокальций и др.);

окислители (железорудные молотые концентраты, железная окалина, концентраты марганцевых и хромитовых руд, натриевая и калиевая селитра и др.);

катализаторы, снижающие температуру воспламенения термитной смеси (фториды щелочных металлов, криолит);

наполнители (кварцевый песок, шамотный порошок и др.);

связующие (огнеупорная глина, жидкое стекло, ЛСТ, декстрин, синтетические смолы и др.).

Основные требования, предъявляемые к экзотермическим смесям: низкая температура воспламенения, стабильное горение смеси с небольшой скоростью, увеличение общего времени затвердевания прибылей с экзотермическими смесями по сравнению с неутепленными прибылями; достаточная тепловая изоляция смеси (огарка) после завершения экзо-

4.7. Составы экзотермических смесей (мас. доля, %)

Показатели	Номер смеси							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Назначение							
Стальные отливки, закрытые прибыли диаметром до 200 мм	Стальные отливки, открытые и закрытые прибыли диаметром > 200 мм	Стальные отливки	Стальные отливки	Стальные отливки	Высоколегированная сталь 12Х18Н9ТЛ	Высокопрочный чугун	Серый чугун и высокопрочный чугун	Отливки из медных и алюминиевых сплавов
Алюминиевый порошок 13,5...18,5	23	23	19...23	12...25	-	20...25	15...20	-
Сплав Si-Mg-Ca-Al	-	-	-	2...6	-	-	-	-
Ферросилиций (ФС-75)	-	-	-	-	21	-	-	-
Силикокальций	-	-	-	-	28	-	-	-
Материалы на основе оксидов железа (молотые рудные концентраты, например гематитовый, или железная окалина)	12	12	10...15	-	26	6...14	8...16	-

Продолжение табл. 4.7

Показатели	Номер смеси							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Назначение							
Стальные отливки, закрытые прибыли диаметром до 200 мм	Стальные отливки, открытые и закрытые прибыли диаметром > 200 мм	Стальные отливки	Стальные отливки	Высоколегированная сталь 12X18H9TЛ	Высокопрочный чугун	Серый чугун и высокопрочный чугун	Отливки из медных и алюминиевых сплавов	
Марганцевая руда (флотоконцентрат марганцевой руды)	4	4	3...5	-	-	4...6	40...52	
Хромитовая руда	-	-	-	20...45	-	-	-	
Криолит Na ₃ AlF ₆ (ГОСТ 1056-80)	6	6	4...6	-	-	6...8	-	
Фтористый натрий (плавиковый шпат)	-	-	-	0,3...0,4	-	-	0,5...1,5	
Натриевая селитра	-	-	-	2...6*	7	-	0,5...6,0	
Калиевая селитра	-	-	-	-	-	2...8	-	
Огнеупорная глина	10	12	52...55	1...15	18	7...10	4,0...6,5	
Древесные опилки	-	-	-	2...10	-	-	-	

Продолжение табл. 4.7

Показатели	Номер смеси							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Назначение							
Стальные отливки, закрытые прибыли диаметром до 200 мм	Стальные отливки, открытые и закрытые прибыли диаметром > 200 мм	Стальные отливки	Стальные отливки	Высоколегированная сталь 12X18H9TЛ	Высокопрочный чугун	Серый чугун и высокопрочный чугун	Отливки из медных и алюминиевых сплавов	
Керамзит	-	-	-	1...8	-	-	-	
Декстрин	4	-	3...5**	-	-	4...6	-	
Жидкое стекло	-	10...12 (сверх 100%)	-	10...20	-	-	4...6	
Вода	До формовки	-	-	-	-	-	-	
Порошкообразный шамот	41	43	-	1...15	-	Остальное***	-	
Кварцевый песок	-	-	-	-	-	-	10...25	
Графит	-	-	-	-	-	-	-	
Технические лигно-сульфонаты	-	-	-	-	8 (сверх 100%)	-	-	
Синтетическая смола	-	-	-	-	-	4,5...5,5	-	

Показатели	Номер смеси							
	Назначение							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Стальные отливки, закрытые прибыли диаметром до 200 мм	Стальные отливки, открытые и закрытые прибыли диаметром > 200 мм	Стальные отливки	Высоколегированная сталь 12X18H9TЛ	Высокопрочный чугун	Серый чугун и высокопрочный чугун	Отливки из медных и алюминиевых сплавов		
Свойства:								
прочность на сжатие, МПа:	≥ 0,035	0,03...0,04	0,03...0,04	-	-	-	-	-
в сыром состоянии	≥ 2	4...6	2,0...2,5	-	-	-	-	-
в сухом состоянии	500...700	650...750	590...600	840...860	600...800	500...800	500...800	603...634
температура, °С: воспламенения	≥ 1450	1300...1400	1480...1500	2102...2247	1300...1400	1100...1300	1100...1300	-
горения	-	-	-	2184...2436	-	2310...2520	1900...2564	1900...2564
теплота сгорания, кДж/кг	-	-	75...80	-	74...80	-	-	79...85
выход годных отливок, %	-	-	-	-	-	-	-	-

* Или калиевая селитра. ** Или жидкое стекло, или смола, или ЛСТ. *** Или кварцевый песок.

4.8. Тонкость помола основных компонентов экзотермических смесей

Ингредиенты	Основа, мас. доля, %	Остаток на ситах, мас. доля, %			
		1,6...0,63	0,4...0,1	0,063...0,05	<0,05
Железная руда гематитовая молотая	≥ 95 Fe ₂ O ₃	1...5	30...40	25...35	22...27
Концентрат магнетитовый железорудный	≥ 95 Fe ₃ O ₄	1...2	3...5	13...18	75...80
Марганцевая руда молотая (ГОСТ 4418-75)	≥ 66 MnO ₂	0...1	35...45	35...45	18...22
Флотоконцентрат марганцевой руды	≥ 66 MnO ₂	2...3	7...15	70...80	12...18
Шамотный порошок	≥ 35 Al ₂ O ₃ ≥ 60 SiO ₂	35...45	45-55	0...3	0...5
Молотый бой шамотных изделий	≥ 30 Al ₂ O ₃	5...8	25...35	20...30	25...35
Мертель	≤ 30 Al ₂ O ₃	2...5	30...40	30...40	23...26

термического процесса, отсутствие химического взаимодействия между металлом прибыли и смесью, отсутствие обильного газовыделения при сгорании смеси, а также отсутствие пирозффектов, обеспечение требуемой формуемости и прочности на всех стадиях процесса, отсутствие механического пригара и деформаций, высокая газопроницаемость, применение недефицитных компонентов смесей, удовлетворительные санитарно-гигиенические условия труда при использовании смесей.

Из экзотермических смесей встряхиванием или прессованием изготовляют оболочки для открытых или закрытых прибылей. Примеры составов современных экзотермических смесей приведены в табл. 4.7, а рекомендации по тонкости помола основных компонентов экзотермических смесей – в табл. 4.8.

Отдельные заводы используют смеси с малым содержанием алюмо-термитной части (1,5...3,0 % алюминиевого порошка плюс 1,5...4,5 % ферросилиция и 1,6...6,5 % материала на основе оксидов железа) и с большим содержанием инертных наполнителей. Такие смеси дешевы, обеспечивают длительную теплоизоляцию прибыли, но имеют низкую теплоотдачу.

Расход экзосмесей (см. табл. 4.7) на 1 т отливок составляет 60...70 кг. Масса прибыли снижается в 2,5...4 раза (по сравнению с необогреваемыми прибылями), выход годных отливок возрастает до 75...80 %, достигается снижение себестоимости 1 т годных отливок из углеродистых сталей.

При изготовлении крупных стальных отливок с открытыми прибылями и особенно слитков для ограничения теплопотерь через зеркало металла и разогрева прибыли в ряде случаев используют экзотермические засыпки, например, состава, мас. ч.: алюминиевый порошок АПВ 10, железная руда 4, марганцевая руда 3, криолит 3, шамотный порошок 80. Использование подобной смеси для засыпки прибылей слитков массой 5 т позволяет повысить выход годного металла на 3...5%.

4.8. ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СМЕСИ

Композиции теплоизоляционных материалов используют в виде пластин, втулок для облицовки литейных прибылей с целью ограничения теплопотерь жидкого металла в прибыли и увеличения длительности ее работы, а также в качестве засыпок на зеркало металла в ковшах, открытых прибылях и в изложницах при получении слитков с целью снижения теплопотерь через зеркало металла.

Наибольшее распространение в технологических процессах литейного производства в качестве теплоизоляционного материала получил вспученный перлит благодаря его доступности, дешевизны и высоким эксплуатационным характеристикам. Ниже приведены составы смесей № 1...14 для изготовления теплоизоляционных вкладышей и втулок для утепления прибылей.

Составы теплоизоляционных смесей, мас. доля, %:

1) высокоглиноземистая вата 25...30, жидкое стекло (ЖС) ($M = 2,0...2,2$, $\rho = 1,48...1,50$ г/см³) 5...6, вода 64...70;

2) вспученный перлит 82...88, молотый боксит 4...7, ортофосфорная кислота 8...11;

3) вспученный перлит 100, ЖС 10 (сверх 100 %);

4) высокоглиноземистая вата 60...70, ЖС ($M = 2,6$, $\rho = 1,1...1,3$ г/см³) 30...40;

5) вспученный перлит 81, каолин 19, ЖС 40 (сверх 100 %);

6) кварцевый песок – основа, древесные опилки 5...30, молотый кокс 5...30, ЖС 10...35, едкий натр 10%-ный 0,5...1,5;

7) измельченный керамзит 42,5, древесные опилки 2,2, асбест 12,8, ЖС 6,5, вода 33,5, феррохромовой шлак (ФХШ) 2,5;

8) измельченный керамзит (фракций 0,15...2,00 мм) 65...90, ЖС 10...35;

9) ваграночный шлак 85...95, ЖС 5...15;

10) вспученный перлит 10...50, измельченный керамзит 10...80, ЖС 4...35, едкий натр 10 %-ный 0,5...1,5 (для прибылей чугуновых отливок);

11) высокоглиноземистая вата 10...20, поливинилацетатный клей 5...15, вода 65...85 (для прибылей отливок из высокопрочных чугунов);

12) вспученный перлит 4,5...5,5, шамот 27...33, асбест 40...50, ЖС 11,5...12,5, вода 7...9;

13) вспученный перлит 100, алюмофосфатная связка (АФС) 12...13 (сверх 100 %);

14) вспученный перлит 94, молотый боксит 6, ортофосфорная кислота ($\rho = 1,50$ г/см³) 10 (сверх 100 %).

Плотность смесей 1, 4, 13 и 14 составляет соответственно, г/см²: 0,39...0,41; 0,50...1,00; $\leq 0,50$ и 0,40...0,42.

Огнеупорность смесей 1,4 и 11 (°C): 1760, 1500...1800 и 1760. Теплопроводность смесей 1, 4, 11 и 14 (Вт/(м·°C): 0,38...0,41 (1100 °C), 0,46...0,47, 0,16...0,19 (1100 °C) и 0,61. Теплоаккумулирующая способность смеси 2 составляет 0,76 кВт с^{1/2}/(м²·°C).

К теплоизоляционным материалам относятся также древесные опилки (отходы поперечной резки древесины) с плотностью 180...250 кг/м³ (в сухом состоянии) и 300...400 кг/м³ (при влажности 20...25 %), обладающие теплопроводностью (в сухом состоянии) 0,039...0,047 Вт/(м·°C), и древесная мука (ГОСТ 16361–87), обладающая плотностью 100...200 кг/м³.

Одной из важных проблем является повышение термостойкости теплоизоляционных элементов прибылей, уменьшение их усадки при 1000...1100 °C, сопровождающейся уплотнением смеси и ухудшением ее теплоизоляционных характеристик. Состав 13 в результате высокой термостойкости связующего обеспечивает отсутствие деформации и уплотнения смеси при 1000–1100 °C. Фосфатную связку получали растворением молотого боксита в H₃PO₄ при 100...110 °C. Состав 14 иллюстрирует

упрощенную технологию получения алюмофосфатной связи непосредственно в смеси.

Путем теплоизоляции прибылей достигается повышение выхода годных отливок в среднем на 10 %.

Для прибылей отливок из алюминиевых сплавов рекомендуется состав, мас. доля, %: измельченная пемза или пумицит 15...35; отходы слюды 1,5...25,0; хризотил-асбест 0,5...18,0; отходы бумажного производства (бумажная пульпа – отход при производстве сульфитной целлюлозы) 2...15; жидкое стекло – остальное.

Для составов с высоким водосодержанием отверждение изделий проводится путем удаления влаги при вакуумировании с последующей сушкой при 150...200 °С в течение 6...8 ч. Прочность смесей на сжатие в сыром состоянии 0,02...0,07 МПа, на растяжение в сухом состоянии 0,12...0,25 МПа, газопроницаемость в сухом состоянии 120...200 ед.

Для теплоизоляции зеркала металла открытых прибылей стальных отливок можно рекомендовать засыпку ваграночного выноса или двухслойную засыпку из разделительного слоя легкоплавкого жидкотекучего шлака (ваграночный вынос + железная руда) и второго слоя (ваграночный вынос, древесный или каменный уголь, кокс). Засыпка асбеста не рекомендуется ввиду шлакования при контакте с металлом с образованием твердой корки, не позволяющей доливать металл в прибыль. Засыпка ваграночного выноса создает на поверхности жидкого металла небольшой слой маловязкого шлака, сохраняющегося в жидком состоянии до полного затвердевания прибыли. Химический состав ваграночного выноса, мас. доля, %: 40...50 С, 27...34 SiO₂, 2...4 CaO, 8...17 Fe₂O₃, 4...9 FeO, 2...3 прочее. При оптимальной толщине засыпки удельное количество металла, затвердевшего в прибыли за 1 ч, уменьшается в 10 раз по сравнению с применением неизолированной прибыли. Оптимальная толщина слоя засыпки составляет (0,08...0,12)D_{пр}, где D_{пр} – диаметр прибыли.

4.9. ДОБАВКИ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Добавки для улучшения свойств смесей на стадии формовки и отверждения. 1. Добавки, снижающие внутреннее трение между частицами песка и улучшающие реологические характеристики смесей (сыпучесть, подвижность и т.п.). В их числе должны быть названы ПАВ, в частности алкиларилсульфонаты (РАС, КЧНР и др.). При их минимальном расходе ($\leq 0,1$ %) улучшается сыпучесть смесей, что особенно важно в случае пескодувно-пескострельного изготовления стержней. При повы-

шении их расхода до 0,2...0,5 % и при дополнительном введении воды они проявляют пенообразующие свойства, что позволяет перевести смесь при перемешивании в жидкоподвижное состояние (ЖСС).

Рафинированный алкиларилсульфонат (РАС) на основе сульфокислот керосиновых фракций представляет собой натриевые соли нефтяных сульфокислот. Однородная прозрачная жидкость полностью растворима в воде, содержание несulfурируемых 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.

Смачиватель НБ (ГОСТ 6867-77) – натриевая соль сульфированного продукта конденсации нафталина с бутиловым спиртом (бутилнафталинсульфонат натрия).

Поставляется в виде пасты от серого до коричневого цветов с содержанием сухого вещества более 60 %; хорошо растворим в воде; pH = 9...10.

РАС и смачиватель НБ являются сильными пенообразователями, обеспечивающими длительную устойчивость пены ЖСС и медленное восстановление газопроницаемости. Практика показала эффективность их использования в сочетании с "мягкими" пеногасителями – низкомолекулярными пенообразователями, обладающими низкой устойчивостью пены и сравнительно высокой пенообразующей способностью, к числу которых относятся нейтрализованный контакт Петрова (производится в ограниченном количестве в виде кислого, требующего нейтрализации в литейном цехе, продукта) и нейтрализованный черный контакт (НЧК).

НЧК – 25%-ный раствор аммонийных солей нефтяных сульфокислот нейтральной или слабощелочной реакции. Содержание минерального масла в НЧК не более 7 %. Преимущество НЧК как пеногасителя заключается в том, что, понижая устойчивость пены до технологически необходимых пределов (4...8 мин), он повышает текучесть ЖСС. Добавкой НЧК можно быстро восстановить газопроницаемость даже при низкой (3...5 °С) температуре воздуха.

Количество вводимого НЧК по отношению к РАС составляет 10...30 %, к смачивателю НБ 50...70 %. Применение НЧК исключает необходимость тепловой сушки стержней и форм с целью восстановления газопроницаемости. Для предотвращения коагуляции жидкого стекла

необходимо перед вводом в него разбавить НЧК 5–10-кратным количеством воды. Недостаток НЧК – резкий запах аммиака.

Специально для нужд литейного производства поставляется пенообразователь КЧНР – контакт черный нейтрализованный рафинированный – на основе натриевых солей алкилароматических кислот, представляющих собой водный раствор кислого нефтяного гудрона, нейтрализованный и рафинированный от масел, смол и сульфата натрия. Оптимальными свойствами обладает жидкая композиция в виде 1,25...1,50%-ного раствора КЧНР в жидком стекле, $\rho = 1,31...1,32 \text{ г/см}^3$.

Пенообразователи РАС, контакт Петрова, КЧНР, НЧК выпускались ОАО "Салаватнефтеоргсинтез", смачиватель НБ – химкомбинатом в г. Рубежное.

При использовании недостаточно охлажденных песков (до 60 °С) для приготовления ЖСС рекомендуется добавлять биологически мягкий пенообразователь соапсток – отход щелочного рафинирования растительного масла (подсолнечного, хлопкового и др.), называемый на масложировых комбинатах мыльно-щелочным раствором. В литейном производстве соапсток применяется в виде 20%-ного раствора омыленных жиров в воде в количестве 0,15 % массы песка (при наличии основного пенообразователя РАС). Применение дополнительной добавки соапстока целесообразно при температуре песка не менее 40 °С; при меньшей температуре смесь имеет пониженную газопроницаемость и прочность. Если формы и стержни подвергают тепловой обработке, соапсток можно вводить при температуре песка не ниже 30 °С.

Недостатком перечисленных пенообразователей, широко применявшихся в литейном производстве СССР, является их бионеразлагаемость, что может привести к загрязнению водных стоков пеной и к накоплению ее.

К биологически разложимым ПАВ относятся альфа-олефинсульфонаты натрия с числом атомов углерода в цепи 5...20, предпочтительнее 10...13, опытно-промышленный выпуск которых освоен Опытным заводом ВНИИПАВ в г. Шебекино.

Существуют также антифрикционные добавки, которые улучшают сыпучесть смесей, снижают их прилипаемость к оснастке, уменьшают комкуемость и слеживаемость смесей при хранении, например керосин, уайт-спирит, автотракторное масло ВИ-4 (в песчано-смоляных смесях по нагреваемой оснастке), стеараты кальция и цинка.

2. Добавки для повышения живучести готовой смеси: для жидкостекольных смесей используют водные растворы едкого натра, для песчано-смоляных – добавки аминспиртов, гликолей.

3. Добавки для повышения прочности смесей, устранения разупрочнения смесей при хранении. Патентованные добавки (например, продукты синтеза глюкозы или декстрозы с малеиновым ангидридом и борной кислотой или продукты взаимодействия метиламина и полисахаридов) повышают общую прочность жидкостекольных смесей по CO_2 -процессу и предотвращают их разупрочнение при выдержке в условиях повышенной относительной влажности воздуха.

4. 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 аминсоединений. Выделения в воздушную среду высокотоксичного фенола при нагреве фенолсодержащих соединений могут быть в значительной степени обезврежены при введении в смесь добавки сильных окислителей (марганцовокислый калий, персульфат калия, калиевая селитра).

Добавки для улучшения свойств стержней (форм) и повышения качества отливок на стадиях заливки и выбивки. 1. 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 (см. ниже) 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 достигается требуемая структура в поверхностном слое отливки.

2. Добавки, препятствующие образованию газовых дефектов в отливках из черных сплавов. При термическом разложении азотсодержащих смол выделяются азот и водород, служащие причиной образования пористости и раковин в металле. Эффективным средством предупреждения подобных газовых дефектов является введение тонкодисперсных порошков оксида железа или диоксида марганца. Эта же добавка препятствует насыщению поверхности отливки углеродом (науглероживанию), что актуально при получении отливок из низкоуглеродистой стали.

В качестве материалов на основе оксида железа применяются:

красный железистый пигмент марки К по ТУ 6-10-602–86 производства Челябинского филиала АОФ НПФ "Пигмент", поставляется группой компаний "Радан" (г. Дзержинский, Московской обл.);

4.9. Свойства рекомендуемых железистоокисных пигментов

Показатели	Марка пигмента	
	К (ТУ 6-10-602-86)	К (ТУ 6-05766356.034-96)
Массовая доля соединений железа в пересчете на F_2O_3 , %	98...99	93,5
Массовая доля водорастворимых веществ, %	0,5	≤ 0,5
Массовая доля летучих веществ, %	0,2...0,3	≤ 0,5
РН водной суспензии	2,5...2,9	5...8
Остаток после мокрого просеивания на сите с сеткой 0063, %	0,2...1,0	≤ 0,3
Упаковка при поставке	Бумажные мешки по 25 кг; контейнеры биг-бег по 600...700 кг	

пигмент красный железистоокисный марки К по ТУ У6-05766356.034-96 (производства ЗАО "Криворожский суриковый з-д", поставляется группой компаний "Радиан" г. Дзержинский, Московской обл.).

Свойства пигментов приведены в табл. 4.9.

На отдельных предприятиях по аналогичному назначению используется добавка бегхаузной пыли – пылевого побочного продукта дуговой или конвертерной плавки черных сплавов с общим составом, мас. доля, %: 50...68 Fe_2O_3 ; 8...23 FeO , 8...30 SiO_2 ; 2...6 MgO ; 1...5 CaO ; дисперсность 0,1–1,0 мкм. Преимущества этой добавки заключаются в дешевизне и доступности, недостатки – в нестабильности состава и относительно невысоком содержании оксидов Fe.

3. Противопригарные добавки. Примерами служат добавки, образующие блестящий углерод в ПГС (каменный уголь, пенополистироловая крошка, специальные масла и др.), добавки фторидов и серы, препятствующие окислению при заливке магниевых сплавов, и др.

4.10. Добавки (зарубежные и отечественные) для улучшения выбиваемости жидкостекольных смесей

Добавки	Изготовитель	Область применения
Dexil 11 и Dexil 11F – порошкообразная смесь твердой фенолформальдегидной смолы, оксида железа и графита	Фирма Fosoco (Англия)	CO_2 -процесс, смеси теплового отверждения на жидком стекле
Dexil 35 : 50 % декстрина + 25 % карбоната кальция + 25 % оксида железа или диоксида марганца	Фирма Fosoco (Англия)	CO_2 -процесс, смеси теплового отверждения на жидком стекле
Furtophen 450 – жидкая фенолформальдегидная смола, стабилизированная фурфуроловым спиртом	Фирма Furtenbach (Австрия)	CO_2 -процесс, ХТС с жидкими отвердителями (на жидком стекле)
Патока зеленая* – побочный продукт производства гидратной кристаллической глюкозы, вырабатываемой кислотным и кислотнoferментативным способами [мас. доля сухих веществ – не менее 50 %, редуцирующих веществ в пересчете на сухое вещество – 76...83 % (марка А), 78...83 % (марка Б), рН = 3,5...4,5, внешний вид – непрозрачная сиропообразная жидкость, допускается выпадение кристаллов]	Россия	ЖСС, ПСС, CO_2 -процесс, ХТС на жидком стекле
Битум + 0,5 % катионоактивного ПАВ (полиамин карбоновой кислоты)	Болгария	ЖСС, ПСС, CO_2 -процесс, ХТС с жидкими отвердителями

Продолжение табл. 4.10

Добавки	Изготовитель	Область применения
Poliset: 40% полистироловой крошки + 25 % керосина + 35 % ксилола (однородный раствор)	Япония	СО ₂ -процесс, смеси теплового отверждения на жидком стекле
Водная паста дифенилсульфона – побочного продукта при сульфировании бензола или толуола (концентрация сухого вещества 50...70 (мас. доля, %))	Чехия, Словакия	
50%-ный раствор битума в уайт-спирите	Россия	
Водно-щелочные растворы полиакрилата натрия		

* Взамен снятого с производства гидрола ДС.

4. Добавки, легирующие поверхностный слой металла. Добавки этой группы вводят, как правило, в состав противопожарной краски. При контакте с жидким металлом легирующая добавка диффундирует из краски в поверхностный слой отливки, придавая ему требуемые специальные свойства. Например, добавки карбида бора, феррохрома служат для повышения твердости поверхностного слоя отливок из черных сплавов; добавки теллура, свинца, серы, сурьмы, висмута и их соединений снижают твердость поверхностного слоя черных сплавов и улучшают его механическую обрабатываемость.

5. Добавки 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 используют выгорающие добавки (древесную муку или опилки, пенополистироловую крошку и т.п.) или волокнистые и высокопористые молотые материалы (асбест-крошка, вспученные перлит и вермикулит и т.п.). Для высокотермостойких смоляных связующих, образующих при высоких температурах малоподатливый углеродистый каркас, возможно введение добавок пластификаторов (дибутилфталат, глицерин) или окислителей

(KMnO₄, NaNO₃ и др.). С аналогичной целью возможно введение добавок минеральных солей, образующих при высоких температурах плавни.

6. Добавки для улучшения выбиваемости смеси. Добавки, модифицирующие жидкое стекло и обеспечивающие улучшение выбиваемости, были рассмотрены выше

Дополнительно рассмотрим добавки, которые вводят при смешеприготовлении для улучшения выбиваемости жидкостекольных смесей.

Кероген непылящий – однородный порошкообразный концентрат сланца, смешанного с мягчителем – нефтяным маслом ПН-6.

Кероген вводят в составы ЖСС, ПСС и смесей по СО₂-процессу в количестве 2...3 % (мас. доля).

Диспергатор НФ технический (ГОСТ 6848–79) – нейтрализованный продукт конденсации сульфокислот нафталина с формальдегидом, смесь полимерных соединений разной молекулярной массы; применяется как вспомогательное вещество в производстве синтетического каучука, в резиновой текстильной, кожевенной промышленности.

НФ пожаробезопасен, относится к III классу умеренно опасных (по токсичности) веществ. Используется преимущественно в составах смесей по СО₂-процессу после дополнительного концентрирования до содержания активного вещества 60...65 % на сухой продукт. Позволяет уменьшить содержание жидкого стекла до 3...4 мас. ч. на 100 мас. ч. песка. Возможно использование в жидкостекольных ХТС с жидкими отвердителями.

В табл. 4.10 приведен краткий перечень других добавок для улучшения выбиваемости.

Глава 5

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ

Методы испытаний формовочных и стержневых смесей можно условно разделить на две группы: 1) методы, которые находят применение в каждодневной производственной практике для контроля технологического процесса; 2) специальные методы, которые, как правило, используют при проведении исследований и научно-технических разработок.

Первая (основная) группа испытаний регламентируется ГОСТ 23409–78, тогда как вторая группа описана в специальных монографиях, статьях в литейной периодике, ведомственной нормативной документации и т.п.

К методам испытаний основной группы предъявляются три основных требования:

надежная степень контроля рабочих стадий технологического процесса изготовления стержней, форм и отливок;

удобство и относительная простота способа определения;

доступность измерительной аппаратуры и приспособлений.

Методы испытаний химически твердеющих и сырых песчано-бентонитовых смесей вследствие их специфики будут рассмотрены ниже отдельно.

Однако сначала кратко остановимся на методах испытаний исходных материалов, применяемых в составах стержневых и формовочных смесей. Эта группа испытаний представляет большую важность для литейщиков, так как с ее помощью осуществляется оценка пригодности поступающих на предприятие исходных материалов (так называемые методы входного контроля).

5.1. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1.1. Огнеупорные наполнители

5.1.1.1. Кварцевые пески формовочные и для стекольной промышленности

Общие технические условия на формовочные кварцевые пески, в частности их маркировка, регламентируются ГОСТ 2138–91.

Определению химического состава кварцевых формовочных песков и их основных технологических свойств посвящен ГОСТ 29234–91, в том числе: общие требования к методам испытаний – ГОСТ 29234.0; методы определения содержания глинистых частиц – ГОСТ 29234.1; метод определения содержания диоксида кремния – ГОСТ 29234.2; метод определения среднего размера зерна и коэффициента однородности – ГОСТ 29234.3; метод определения предела прочности при сжатии во влажном состоянии – ГОСТ 29234.4; метод определения содержания влаги – ГОСТ 29234.5; метод определения концентрации водородных ионов водной вытяжки (рН) – ГОСТ 29234.6; метод определения содержания оксида железа (III) – ГОСТ 29234.7; метод определения содержания оксида кальция – ГОСТ 29234.8; метод определения содержания оксида магния – ГОСТ 29234.9; метод определения содержания оксидов калия и натрия – ГОСТ 29234.10; метод определения газопроницаемости – ГОСТ 29234.11; метод определения формы зерен песка – ГОСТ 29234.12; метод определения потери массы при прокаливании – ГОСТ 29234.13.

Кварцевые стекольные пески отличаются особой чистотой (минимумом содержания примесей). Их применение бывает оправдано преимущественно в стержневых смесях с современными системами химически твердеющих связующих, поскольку объемы производства и возможности поставок обогащенных кварцевых формовочных песков в России весьма ограничены.

Свойства кварцевых стекольных песков регламентируются ГОСТ 22551–77, в котором описаны следующие определения:

определение содержания массовой доли диоксида кремния – ГОСТ 22551.1;

определение содержания массовой доли оксида железа – ГОСТ 22551.2;

определение содержания массовой доли оксида алюминия – ГОСТ 22551.3;

определение содержания массовой доли влаги в обогащенных и необогащенных песках – ГОСТ 22551.5;

определение содержания массовой доли тяжелой фракции (уд. веса более 2,9) в обогащенных песках – ГОСТ 22551.6;

определение остатков на ситах с сетками № 08 и 01 – ГОСТ 22551.7.

5.1.1.2. Наполнители повышенной огнеупорности

К наполнителям повышенной огнеупорности относятся зернистые концентраты дистен-силлиманита, циркона (поставляет Украина) и хромита (поставляет Финляндия). Находят ограниченное применение для облицовочных составов форм и стержней при изготовлении тяжелого стального литья.

Концентрат дистен-силлиманитовый зернистый марок КДСЗ, КДСЗ-1, КДСЗ-2 поставляется Вольногорским горно-металлургическим комбинатом (Украина) по ТУ У 14-10-017-98. По своей минералогической природе относится к классу алюмосиликатов.

В табл. 5.1 приведены основные свойства дистен-силлиманитовых зернистых концентратов поставляемых марок.

5.1. Свойства дистен-силлиманитовых зернистых концентратов

Показатели, мас. доля, %	Марка концентрата			Методы испытаний
	КДСЗ	КДСЗ-1	КДСЗ-2	
Оксид алюминия, не менее	57	54	48	ТУ У 14-10-017-98, Приложение А
Оксид железа, не более	0,8	0,8	0,8	ТУ У 14-10-017-98, Приложение Б
Оксид кальция, не более	0,2	0,2	0,2	
Оксид магния, не более	0,4	0,4	0,4	
Диоксид титана, не более	2,5	2,5	2,5	
Влага, не более	0,5	0,5	0,5	ГОСТ 22939.2
Остаток на сетке № 0315 по ГОСТ 6613, не более	0,5	0,5	0,5	ГОСТ 29234.3

5.2. Свойства цирконового зернистого концентрата

Показатели	Значение показателя	Методы испытаний
Массовая доля суммы оксидов циркония и гафния, %, не менее	65	ГОСТ 25702.17
Массовая доля оксидов железа (Fe ₂ O ₃), %, не более	0,1	ГОСТ 25702.18
Массовая доля диоксида титана, %, не более	0,4	
Массовая доля оксида алюминия, %, не более	2	
Влага, %, не более	0,5	ГОСТ 22939.2
Остаток на сетке № 0315 по ГОСТ 6613, %, не более	Отсутствует	ГОСТ 29234.3
Торий и уран суммарно, экв. % тория, менее	0,1	ТУ У 14-10-015-98, Приложение А
Торий и уран, удельная суммарная активность, Бк, менее	$3,7 \cdot 10^{-6}$	
Торий и уран, удельная альфа-активность, Бк, менее	$25,9 \cdot 10^{-7}$	

Концентрат цирконовый зернистый марки КЦЗ поставляется Вольногорским горно-металлургическим комбинатом (Украина) по ТУ У 14-10-015-98. По своей минералогической природе относится к классу силикатов циркония. Основные свойства приведены в табл. 5.2.

Пески хромитовые финского происхождения поставляются для нужд литейного производства фирмой "Диней" (Россия, г. Санкт-Петербург).

5.1.2. Связующие, отвердители, добавки специального назначения

Свойства и методы испытаний для данной чрезвычайно широкой группы материалов регламентируются в основном техническими условиями, причем технические условия являются собственностью производителя-поставщика.

Для жидкофазных материалов, как правило, регламентируются и подлежат определению условная вязкость (по вискозиметру ВЗ-246), плотность, содержание основного вещества или концентрация (для смол – содержание сухого остатка), остаточное содержание вредных для здоровья веществ или нежелательных примесей, показатель концентрации водородных ионов (рН) и т.п. Во многих ТУ на связующие материалы приводятся составы технологических смесевых проб, режимы их отверждения и показатели предела прочности, характерные для применяемого связующего.

5.2. ОСНОВНАЯ ГРУППА ИСПЫТАНИЙ ХИМИЧЕСКИ ТВЕРДЕЮЩИХ СМЕСЕЙ

5.2.1. Отбор пробы химически твердеющей смеси в производственных условиях

Отбор пробы готовой химически твердеющей смеси в производственных условиях из включенного в производственный цикл смесеприготовительного агрегата осуществляют с целью контроля текущего производственного процесса.

Пробу смеси, приготовленной в производственных условиях, отбирают в полиэтиленовый пакет на выходе из смесителя в количестве 1,5...2,0 кг. При этом отбор пробы должен осуществляться не ранее чем через 1 мин после включения смесителя непрерывного действия.

5.2.2. Приготовление химически твердеющей смеси в лабораторных условиях

Приготовление химически твердеющей смеси в лабораторных условиях осуществляют с целью проведения последующих испытаний при входном контроле поступающих на предприятие исходных материалов (связующих, отвердителей, наполнителей), а также при проведении экспериментальных работ.

Аппаратура и материалы:

смеситель чашечный лабораторный (бегуны) или лопастной любой модели, например смешивающие бегуны мод. 02113М производства Усманского завода литейного оборудования (УЗЛО);

весы лабораторные, класс точности 3, ГОСТ 24104–2001;

термометр лабораторный с ценой деления 0,5°C, пределы измерения 0...50 °C, ГОСТ 28498–90;

исходные материалы, применяемые для осуществления заданного технологического процесса: огнеупорный наполнитель (как правило, кварцевый формовочный песок), связующее (одно- или двухкомпонентное), отвердитель.

Исходные материалы должны отвечать требованиям действующих на них ТУ или ГОСТ; исходные материалы должны иметь температуру 20 ± 2 °C.

Состав смеси, порядок ввода компонентов при перемешивании и длительность их перемешивания выбираются согласно действующим на предприятии технологическим инструкциям или ТУ производителя. Как правило, сначала к песку добавляют отвердитель и перемешивают в течение 1 мин, затем добавляют связующее и перемешивают еще 1 мин (общее время перемешивания 2 мин).

По завершению перемешивания полученную химически твердеющую смесь выгружают в полиэтиленовый пакет и немедленно используют для изготовления образцов (кроме особых случаев, например, при определении живучести смеси). При этом фиксируют время окончания выгрузки смеси и температуру окружающей воздушной среды.

5.2.3. Изготовление стандартных образцов для проведения прочностных испытаний

Конфигурация и размеры стандартных образцов ("восьмерок" для определения предела прочности при растяжении, "цилиндров" для определения предела прочности на сжатие и осыпаемости, "балочек" для определения предела прочности на изгиб) регламентируются ГОСТ 23409.7.

Изготовление стандартных образцов из ХТС или самотвердеющих смесей. Аппаратура и материалы: многогнездная (не менее 4...6 гнезд) разъемная стержневая оснастка для изготовления стандартных образцов. Допускается применение оснастки, предназначенной для изготовления одного стандартного образца. При этом требуется не менее 4...6 комплектов такой оснастки.

Рабочую поверхность оснастки предварительно протирают хлопчатобумажной тканью, смоченной в керосине или уайт-спирите. Затем оснастку заполняют смесью и уплотняют вручную, а излишки смеси по ладу оснастки удаляют с помощью металлической линейки или скребка. При использовании многогнездной оснастки заполнение всех полостей и уплотнение смеси проводят практически одновременно. В случае применения отдельных комплектов оснастки указанные операции следует осуществлять с минимальной потерей времени. Общее время изготовления образцов не должно превышать 2 мин с момента окончания выгрузки смеси из смесителя.

Важным и принципиальным моментом является требование практической одновременности изготовления комплекта образцов для испытаний, что обеспечивает достижение объективных результатов, характеризующих кинетику холодного отверждения смеси в течение суток.

Общее число изготавливаемых образцов должно быть не менее 4...6 (из расчета по 2...3 образца для определения прочности через 1 ч и 24 ч твердения); более полную картину кинетики отверждения обеспечивают 12 образцов (дополнительно по 3 образца для определения прочности через 2 и 3 или 4 ч отверждения).

Не рекомендуется последовательное изготовление образцов, что вынужденно имеет место, например, при их уплотнении тремя ударами стандартного копра.

Современные типы ХТС обладают высокой сыпучестью и весьма низкой прочностью в сыром состоянии (в большинстве случаев не более 0,003 МПа при сжатии); в связи с этим достаточно равномерное их уплотнение в оснастке достигается вручную. Признаком достаточной равномерности уплотнения является разброс показателей массы отвержденных образцов с отклонением от среднего арифметического значения, не превышающим $\pm 2,0\%$.

Образцы в оснастке выставляют на поддон вдали от источников тепла и увлажнения. Время выдержки смеси в оснастке до извлечения образца зависит от скорости отверждения смеси, последняя же однозначно связана с живучестью смеси. При живучести ХТС, не превышающей 10 мин, образцы можно извлекать из оснастки через 30...35 мин выдержки. Образцы, извлеченные из оснастки, выставляют на поддон вдали от источников тепла и увлажнения и выдерживают необходимое время для проведения прочностных испытаний.

Изготовление стандартных образцов из смесей, отверждаемых при продувке газовыми реагентами. Смеси данного типа обладают достаточно высокой живучестью (как правило, не менее 2 ч и более), поэтому стандартные образцы могут изготавливаться последовательно методом принудительного уплотнения. Изготовление образцов осуществляется пескострельным способом с использованием специализированных установок-автоматов для стержней объемом предпочтительно не более 5 дм³. В комплект установки входят генератор для приготовления и принудительной подачи в оснастку каталитического газового реагента, осушитель воздуха, используемого в пескострельном цикле и для вторичной продувки стержня, и при необходимости нейтрализатор для приема токсичного газового реагента. Примером подобной установки служит стержневой автомат фирмы LAEMPE (Германия) мод. LL-5.

Расходно-режимные характеристики при изготовлении и отверждении стандартных образцов устанавливаются в соответствии с технологическими инструкциями на конкретный стержневой процесс, принятый на данном предприятии.

Готовые образцы используют для проведения прочностных испытаний сразу после их изготовления, через 1 ч, 3 или 4 ч и через 24 ч выдержки на воздухе вдали от источников тепла и умеренной влажности воздуха (не менее 3 шт. на каждое испытание).

Изготовление стандартных образцов из смесей, отверждаемых в нагреваемой оснастке. Изготовление стандартных образцов ("восьмерок") осуществляется пескострельным способом на специализированной установке с нагревом оснастки, например, разработанной и поставляемой БелНИИЛитом (г. Минск). По сложившейся практике образцы изготавливают при различных интервалах времени выдержки смеси в нагретой оснастке (например, в течение 10 с и 20 или 30 с). Конкретные температурно-режимные характеристики, принятые при изготовлении образцов, зависят от типа смоляного связующего и задаются в ТУ на данное смоляное связующее.

5.2.4. Определение прочности смесей

Прочность формы, стержня или образца для испытаний – это их способность сопротивляться разрушению или необратимому деформированию под действием внешних статических или динамических нагрузок или температурных напряжений. Прочностью стержневой (формовочной) смеси называют предел прочности при разрушении стандартного образца (по ГОСТ 23409.7) при выбранном виде нагружения.

Прочность определяется двумя параметрами – индивидуальной прочностью связи между зернами наполнителя в зоне контакта и числом контактов, осуществляемых посредством пленки связующего. Ввиду неопределенности геометрии зерен и неоднородности их размеров обе названные величины могут оцениваться только статистически. Теоретически разрушение единичного контакта может быть адгезионным – по границе раздела "связующее – наполнитель" – и когезионным – по пленке связующего. Реальное разрушение, как правило, бывает смешанным с преобладанием адгезионного (песчано-смоляные смеси) или когезионным (смеси с жидким стеклом, песчано-бентонитовые смеси). На прочность влияют свойства связующего (химическая природа, способ отверждения, вязкость, плотность и т.д.), а также структурные факторы – число контактов, форма и размеры соединяющих зерна манжет и, наконец, природа огнеупорного наполнителя.

Прочность должна быть достаточной, чтобы обеспечить получение, транспортирование, хранение, сборку форм и стержней без повреждений или разупрочнения. Для опочных форм при использовании ХТС (единичные и серийные производство), достаточна $\sigma_{сж} = 1...2$ МПа (облицовочные и единые смеси) и 0,05...0,8 МПа (наполнительные смеси). Для стержней средней сложности из ХТС и из смесей с тепловой сушкой достаточной является прочность $\sigma_p = 0,8...1,0$ МПа (при массе стержней до 40 кг), 1,0...1,2 МПа (40...250 кг), 1,2...1,5 МПа (250...1000 кг). Для стержней, отверждаемых в нагреваемой оснастке (массовое производство), "горячая прочность" σ_p должна быть не менее 0,25...0,30 МПа, "холодная прочность" $\sigma_p = 1,6...2,0$ МПа. Для стержней, отверждаемых в оснастке при продувке аминами, σ_p сразу после продувки должна быть не менее

1,0 МПа, через 24 ч выдержки после продувки – не менее 1,8...2,0 МПа.

В формировании прочности смесей химического или теплового отверждения значительную роль играют внутренние напряжения, обусловленные усадкой отвержденной связующей композиции. Чем выше скорость упрочнения (отверждения), тем больше величина напряжений. При чрезмерном форсировании дозы отвердителя (катализатора отверждения), например кислоты, сочетаемой с фурановой смолой, наблюдается выраженное упрочнение на начальном этапе твердения (через 0,5...1 ч) и заметное разупрочнение на конечной стадии (через 24 ч).

Для измерения прочности химически твердеющих смесей используют приборы мод. 04116 или 04116А (УЗЛО), возможно также использование соответствующих приборов, выпускаемых фирмами G.Fischer (Швейцария) или Multiserw (бывш. Wadap, Польша).

Методика проведения прочностных испытаний. Аппаратура и материалы: любой прибор для проведения прочностных испытаний, обеспечивающий измерение прочности с точностью не менее 0,01 МПа с пределом величины измеряемой прочности не менее 3,0 МПа (при растяжении), 7,0 МПа (при изгибе), 3,0 МПа (при сжатии).

Стандартные образцы – см. п. 5.2.3.

Испытания проводят согласно технической инструкции (техническому паспорту) на данный прибор.

В соответствии с Международной системой единиц прочность смесей выражают в МПа (мегапаскалях). При выражении прочности в Н (ньютонках) переход к МПа осуществляют пересчетом: $\text{МПа} = \text{Н}/98 \approx \text{Н}/100$. В англоязычных странах прочность выражают иногда в единицах "psi". Переход от них к МПа осуществляют пересчетом: $\text{МПа} = \text{psi} / 145,05 \approx \text{psi} / 145$.

Целесообразно с целью унификации и сравнимости прочностных показателей при различных способах отверждения пользоваться преимущественно показателями прочности на растяжение (прежде всего – исходя из соображения оснащенности цеховых лабораторий соответствующей приборной базой).

Применительно к ХТС и самотвердеющим смесям определяют прочность через 1 и 24 ч отверждения при нормальных условиях (температура воздуха порядка 20 °С, относительная влажность воздуха не более 70 %). Для получения прочностной кривой, характеризующей кинетику холодного отверждения, дополнительно определяют прочность через 2 и 3 или 4 ч.

Для смесей, отверждаемых продувкой газовыми реагентами, прочность определяют сразу после продувки, а также через 1, 3...4 и 24 ч после продувки.

Для смесей, отверждаемых в нагреваемой оснастке, прочность определяют "в горячем состоянии" (сразу после извлечения из оснастки при заданном времени выдержки в ней) и "в холодном состоянии" (после остывания образцов до комнатной температуры).

5.2.5. Определение живучести смесей

Живучесть – интервал времени с момента приготовления смеси, в течение которого из нее могут быть изготовлены стержни (формы), отвечающие требованиям технологического процесса.

Определение живучести ХТС или самотвердеющих смесей. Для определения живучести сразу после отбора пробы смеси (см. п. 5.2.1 или п. 5.2.2), а также через каждые 3, 6, 9, 12 и т.д. мин после отбора пробы готовят не менее трех стандартных образцов-"восьмерок", выдерживают эти образцы в течение 1 ч после изготовления и определяют их прочность при растяжении. В каждом случае вычисляют среднее арифметическое из трех параллельных определений.

Интервалы выдержки смеси до изготовления из нее образцов могут быть сокращены до 2 мин и даже до 1 мин, при этом точность определения живучести будет возрастать, но одновременно будет повышаться и трудоемкость метода определения.

Показателем живучести является максимальное время нахождения смеси в полиэтиленовом пакете (с момента завершения ее отбора из смесителя), при котором будет сохраняться (в пределах $\pm 10\%$) уровень прочности образцов, изготовленных сразу после отбора пробы.

Альтернативный метод определения живучести заключается в определении осыпаемости после суточной выдержки стандартных цилиндрических образцов (при возрастании времени выдержки свежеприготовленной смеси до изготовления образца). Критическое значение осыпаемости, соответствующее интервалу живучести, составляет 0,20...0,25 %.

Другие способы определения живучести, описанные в технической литературе, по изменению уплотняемости, формуемости ХТС, по изменению тормозящего момента контактирующего с неуплотненной ХТС вращающегося ротора, с нашей точки зрения, не обеспечивают требуемой точности из-за механического воздействия на смесь в процессе испытания, что приводит к нарушению кинетики ее естественного отверждения.

В производственной практике допускается органолептический метод контроля живучести, заключающийся в фиксации момента (с помощью секундомера) ухудшения сыпучести смеси, пожирнения поверхности уплотненного смесового кома и ощущения первичного возрастания сопротивления при попытке мягкого продавливания кома пальцами.

Утверждение, что точный метод определения живучести ХТС находит широкое применение в производственной практике, явилось бы известным преувеличением ввиду трудоемкости данного способа. Производственник быстро усваивает навык органолептического определения живучести ("на ощупь"). Но, тем не менее, наличие точного метода в стандарте необходимо.

Определение живучести смесей, отверждаемых путем продувки газовыми реагентами. Оценка живучести смесей основана на сравнении показателей прочностного ряда (сразу после продувки – через 1 ч – через 24 ч), полученных при различном времени выдержки свежеприготовленной смеси (0, 1 ч, 2 ч, 3 ч и т.д.) до ее отверждения путем продувки газовым реагентом. Уровень прочности задается результатами при нулевом времени выдержки смеси. Допустимым считается падение прочности на 20 %. Интервал времени, считая от момента окончания смесеприготовления до фиксации 20%-ного падения прочности, принимается за живучесть смеси.

Примечание: при данном методе мы располагаем тремя кривыми падения прочности по мере возрастания выдержки смеси до продувки: сразу после продувки, через 1 ч и через 24 ч после продувки. Показатель живучести вычисляется как среднее арифметическое значений, определяемых с помощью каждой из упомянутых кривых.

Определение живучести смесей, отверждаемых в нагреваемой оснастке. При определении живучести используется тот же принцип, что и при определении живучести смесей, отверждаемых путем продувки газовыми реагентами: смесь выдерживают до настрела в нагреваемую оснастку 2, 4, 6 ч и т.д. и измеряют прочность образцов-"восьмерок" в холодном состоянии. Мерой живучести является интервал времени выдержки смеси, при котором прочность падает на 20 % по сравнению с ее величиной при нулевом времени выдержки смеси.

5.2.6. Определение времени первичного отверждения ХТС или самотвердеющих смесей

Данный параметр характеризует интервал времени, в течение которого смесь приобретает первичную (манипуляционную) прочность на растяжение (порядка 0,15 МПа), достаточную для извлечения образцов из оснастки. Он может использоваться также при входном контроле отвердителей в качестве показателя их активности.

Аппаратура и материалы: твердомер шариковый мод. 071 или 04412А со шкалой 0–100 ед. для определения твердости формовочных смесей. Секундомер. Проба ХТС, отобранная по п. 5.2.1 или приготовленная по п. 5.2.2.

Свежеприготовленную смесь в количестве 300...350 г отбирают из смесеприготовительного устройства в полиэтиленовый пакет, включают секундомер. Из отобранной смеси в пакете формируют компактный ком

размером по вертикали порядка 40...50 мм, нижнюю грань кома выполняют горизонтальной путем его разглаживания в пакете о гладкую твердую поверхность, например, из оргстекла. После первичного схватывания смеси ком извлекают из пакета и переворачивают горизонтальной гранью вверх. Испытания проводят путем вдавливания шарикового индентора твердомера в горизонтальную грань кома до соприкосновения нижней плоскости прибора с поверхностью грани. Первичное определение производят через 2...3 мин после схватывания кома смеси. Повторяют определение через 1 мин, пока не будет зафиксирована твердость 90 ед. Фиксируют общее время до достижения твердости 90 ед (с точностью до 1 мин) с момента завершения отбора пробы смеси из смесителя. Это время является мерой интенсивности первичного отверждения смеси или, что то же, активности отвердителя.

5.2.7. Испытания на осыпаемость, гигроскопичность, газопроницаемость и газотворность

Осыпаемость – склонность отвержденной смеси к разрушению поверхностного слоя при истирании. Осыпаемость определяют как потерю массы, %, при истирании стандартного цилиндрического образца, отвержденного в течение 24 ч при нормальных условиях. Указанный метод регламентирован ГОСТ 23409.9. Для определения осыпаемости используют прибор мод. 01315 (УЗЛО) или прибор мод. PMT (G. Fischer). Современные варианты химически твердеющих смесей обеспечивают высокую прочность поверхностного слоя стержня и соответственно минимальную осыпаемость, не превышающую 0,05...0,10 %.

Гигроскопичность – способность формовочной (стержневой) смеси поглощать влагу из воздуха с соответствующим изменением в худшую сторону технологических свойств – прочности, осыпаемости, влажности, газотворной способности и др. Наиболее гигроскопичны гидрофильные связующие – карбамидные и карбамидофурановые смолы, а также полиуретановые композиции, отверждаемые аминами. Минимальную гигроскопичность обнаруживают смеси с гидрофобными связующими типа фенолофурановых смол.

Метод определения гигроскопичности регламентирован ГОСТ 23409.10. В соответствии с данным методом отвержденный или сухой стандартный образец из формовочной (стержневой) смеси взвешивают, помещают в эксикатор на фильтровальную бумагу, расположенную на слое кварцевого песка с содержанием влаги 5 %, и выдерживают в течение 2 ч, после чего снова взвешивают. Гигроскопичность вычисляют в % по разности масс образца после выдержки в эксикаторе и до нее.

Не меньшего внимания заслуживает другой метод определения гигроскопичности. Последнюю определяют по падению прочности образцов "восьмерок", выраженному в %, после их выдержки в условиях высокой относительной влажности воздуха. Для этого образцы выдерживают в течение 24 ч при температуре 19...21 °С и при относительной влажности воздуха, не превышающей 70 %, затем часть из них используют для прочностных испытаний, а остальные дополнительно выдерживают в течение 1 ч при температуре 19...21 °С и относительной влажности воздуха более 90 %, после чего также используют для прочностных испытаний.

Необходимая по условиям эксперимента относительная влажность воздуха может быть обеспечена, помимо использования специальных климатических камер, в закрытом эксикаторе при установке в нем открытого бюкса с серной кислотой. В зависимости от концентрации раствора серной кислоты в эксикаторе устанавливается следующая относительная влажность (при 20 °С): 10%-ная концентрация – 95,0 %; 20%-ная – 88,1 %; 40%-ная – 57,0 %; 50%-ная – 45,9 %.

Газопроницаемость – способность уплотненной формовочной (стержневой) смеси пропускать через себя воздух, по которой судят о способности формы или стержня пропускать через себя газы или пары, образующиеся при взаимодействии с отливкой. Метод определения газопроницаемости регламентирован ГОСТ 23409.6.

Для измерения газопроницаемости служат приборы мод. 04315 (УЗЛО), мод. PDU и PED (G. Fischer), мод. LPiR-1, LPiLR-1 (с регистрацией показаний) фирмы Multiserw (Польша). В приборе мод. PED воздух нагнетается вентилятором, в остальных – опусканием колокола.

Для всех типов химически твердеющих смесей этот показатель находится в пределах 120...300 ед. – в зависимости от среднего размера и формы зерен огнеупорного наполнителя и расхода связующего.

Газотворность – способность формовочной (стержневой) смеси выделять газы при нагреве вследствие образования газообразных продуктов термической деструкции связующего и испарения свободной влаги.

Метод определения газотворности, регламентированный ГОСТ 23409.12, основан на определении общего объема газа, выделившегося из навески смеси 2...3 г при ее прокаливании в трубчатой печи при температуре 1000 °С в течение 10 мин. Газотворность определяют как отношение общего объема выделившегося газа к массе навески (см³/г). Величина газотворности зависит от химической природы связующего, его содержания и в общем случае дает представление о вероятности образования газовых дефектов в отливке, источником которых служат газы, выделяемые при нагреве формы (стержня). Более точная оценка вероятности образо-

вания газовых дефектов основана на безразмерном критерии M , представляющим собой отношение газотворности ($\text{см}^3/\text{г}$) к газопроницаемости (усл. ед.).

Газотворность смесей с различными связующими изменяется в весьма широких пределах: от $5 \dots 7 \text{ см}^3/\text{г}$ (ХТС на фенолофурановой смоле при содержании последней $1,0 \dots 1,2$ мас.ч. на 100 мас.ч. песка) до $30 \dots 35 \text{ см}^3/\text{г}$ и более (смеси на жидком стекле), критерий M для смесей на указанных связующих изменяется от $0,023 \dots 0,025$ до $0,20 \dots 0,25$ и более.

Прибор для определения газотворности собирается потребителями из отдельных элементов согласно схеме (см. ГОСТ 23409.12). Возможно с этой же целью использование прибора мод. PDG (G. Fischer).

Указанная аппаратура позволяет также получить данные о кинетике газификации путем построения зависимостей $v_r - t$ °C и $Q_r - t$ °C, где v_r – скорость газообразования, $\text{см}^3/\text{мин}$, Q_r – объем газообразования, см^3 . Примером могут служить данные, приведенные на рис. 5.1.

Небольшое изменение схемы эксперимента, связанное с принудительным отбором выделяющегося газа в сосуды с соответствующими химическими реагентами или в хроматографические колонки, позволяет определить валовое и удельное количества вредных выделений (фенол и прочая ароматика, формальдегид, пары метанола, аммиак, углеводороды, оксид углерода и др.) как при комнатной температуре на стадии холодного отверждения, так и при нагреве вплоть до температур $800 \dots 1000$ °C. Эти методики используются органами саннадзора и описываются в их нормативно-научной документации.

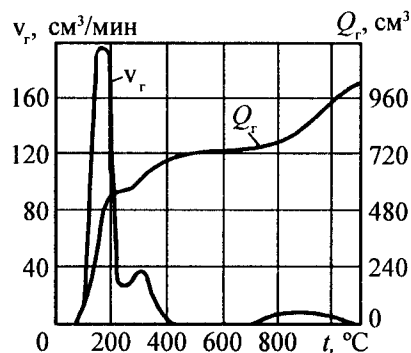


Рис. 5.1. Кинетика газовыделения для смеси с карбамидной смолой

Возможны также прямые измерения параметров газовыделения из стержня или формы при их непосредственном контакте с жидким металлом при использовании специальной технологической оснастки. Данные, полученные на соответствующих технологических пробах и даже на реальных отливках, зависят не только от свойств смеси, но и от ряда технологических факторов – температуры металла, геометрии отливки, соотношения толщин "металл – форма" и т.п. Их интерпретация вызывает определенные трудности, поэтому в лабораторной практике подобные методы не применяются.

5.3. ОСНОВНАЯ ГРУППА ИСПЫТАНИЙ СВОЙСТВ СЫРЫХ ПЕСЧАНО-БЕНТОНИТОВЫХ СМЕСЕЙ (ПБС)

Методы испытаний сырых песчано-бentonитовых смесей ввиду резко выраженной специфики этих смесей рассматриваются отдельно, с сохранением структуры построения, принятой при рассмотрении методов испытаний химически твердеющих смесей. Собственно, ГОСТ 23409–78 составлялся прежде всего с учетом испытаний сырых песчано-бentonитовых смесей. Однако и в этой области потребность в содержательных дополнениях представляется актуальной.

Методы отбора и подготовки проб сырых ПБС регламентируются ГОСТ 23408–78.

Общие требования к методам испытаний ПБС регламентируются ГОСТ 23409.0.

Метод определения содержания влаги в ПБС регламентируется ГОСТ 23409.5.

Приготовление стандартных образцов для испытаний. Стандартные образцы (преимущественно цилиндры, высота 50 мм, диаметр 50 мм, по ГОСТ 23409.7) готовят в стержневом ящике (неразъемной гильзе) путем засыпки заранее определенной навески ПБС и уплотнения ее тремя ударами лабораторного копра (по ГОСТ 23409.7), например, мод. 5033А (УЗЛО).

Метод определения газопроницаемости ПБС регламентируется ГОСТ 23409.6.

Метод определения прочности (преимущественно на сжатие в сыром состоянии) регламентируется ГОСТ 23409.7.

Прочность форм из ПБС $\sigma_{сж}$ должна быть в пределах $0,08 \dots 0,20$ МПа (массовое производство) или $0,06 \dots 0,10$ МПа (единичное и серийное производство). Основные факторы, влияющие на прочность ПБС: природа и качество бентонита (содержание монтмориллонита в бентони-

те, вид катионного комплекса), оптимальное содержание бентонита и воды, состав и гранулометрия наполнителя, степень уплотнения.

Для измерения прочности ПБС используется прибор мод. 04116Б (УЗЛО) или приборы соответствующих марок фирм G.Fischer, Multiserw.

Методы определения текучести Текучесть применительно к физической модели формовочных смесей 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 в объеме формы или стержня.

Наибольшее влияние на текучесть оказывает сцепление частиц смеси. О нем можно судить косвенно по прочности смеси на сжатие во влажном состоянии, последняя может служить критерием при разделении формовочных и стержневых смесей на так называемые сыпучие и пластичные. Смесей с прочностью (на сжатие) 0,003...0,007 МПа относятся к сыпучим (большинство современных ХТС). Для их уплотнения достаточно вибрации. Смесей с большей прочностью в сыром состоянии (в частности, ПБС) уплотняют с более высокими затратами энергии (встряхивание, прессование и др.). Метод основан на определении разности диаметров образца на ПБС до и после встряхивания.

Метод определения текучести при статическом уплотнении (метод Орлова) регламентируется ГОСТ 23409.17. Метод основан на определении отношения величин твердости уплотненной смеси в определенных точках.

Метод определения уплотняемости и насыпной плотности. Уплотняемость характеризует способность смеси повышать показатель насыпной плотности при заданной работе уплотнения. В свою очередь, это способность смеси к формированию прочности (в сыром состоянии) в результате уплотнения. Как технологическое свойство она используется применительно к контролю сырых ПБС. При заданном составе ПБС уплотняемость линейно зависит от влажности. Поэтому на практике она используется как параметр готовности смеси перед выпуском ее из смесителя.

Метод определения уплотняемости и насыпной плотности ПБС регламентируется ГОСТ 23409.13. Метод основан на определении высоты материала в гильзе до уплотнения и после него. Насыпная плотность при этом вычисляется по заданной в указанном ГОСТе формуле.

Метод определения формуемости. Формуемость – это способность формовочной смеси уплотняться при заполнении формы свободной засыпкой. Близким по смыслу к термину "формуемость" является термин "сыпучесть". Так же, как и уплотняемость, формуемость смеси заданного

состава зависит от влажности: чем больше влажность, тем больше уплотняемость и ниже формуемость. В первом приближении эти два свойства обратно пропорциональны друг другу. Формуемость также может использоваться для контроля готовности смеси перед выпуском ее из смесителя.

Метод определения формуемости регламентируется ГОСТ 23409.15. Метод основан на определении способности смеси просеиваться через сито в сетчатом барабане, применяемом для определения осыпаемости.

В автоматизированном производстве для этого используют специальный прибор мод. Moldability Controller (фирмы Dietert, США).

Для определения формуемости используют прибор мод. LOP фирмы Multiserw. Навеску 150 г смеси сбрасывают с высоты 814 мм на сито с размером ячейки 6,3 × 6,3 мм. Формуемость (в %) определяют по доле смеси, прошедшей через сито.

Метод определения предела прочности на растяжение в зоне конденсации влаги регламентирован ГОСТ 23409.16. Метод основан на определении сопротивления растяжению стандартного цилиндрического образца, располагаемого в специальной гильзе, при его одностороннем нагреве (350 °С, 50 с). Испытания проводятся на приборе мод. PNZ (G. Fischer) или на приборе мод. 05213 УКРНИИЛИТМАШ (г. Харьков).

Метод определения содержания активного бентонита в ПБС регламентируется ГОСТ 23409.14.

Метод определения газотворности ПБС регламентируется ГОСТ 23409.12.

Метод определения твердости. Твердость – свойство уплотненной смеси сопротивляться деформированию при внедрении в нее индентора. Определение твердости на поверхности формы из ПБС по-сырому позволяет без разрушения косвенно оценить прочность путем сравнения с критериями, выработанными технологической практикой. Для определения твердости используют твердомер с шариковым индентором и шкалой, имеющей 100 делений, например, мод. 04412А (УЗЛО). Твердость ПБС по-сырому бывает, как правило, в пределах 60...90 ед.

Метод определения Шаттер-индекса (Schatter-index). Этот показатель для сырых ПБС является мерой их хрупкости (или пластичности). Для его определения фирма G. Fischer выпускает прибор мод. PST. Стандартный цилиндрический образец сбрасывается с высоты 183 см на сетчатую наковальню с размером ячейки 13,2 мм. Размер кусков разбитого образца зависит от хрупкости (пластичности). Весовой остаток разбитого образца, не прошедший через сетку, является мерой пластичности (в % к массе исходного образца).

5.4. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ ФОРМОВОЧНЫХ (СТЕРЖНЕВЫХ) СМЕСЕЙ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРЕИМУЩЕСТВЕННО В ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ПРАКТИКЕ

5.4.1. Оценка хрупкости отвержденных смесей

Хрупкость так же, как и обратная ей величина – пластичность, характеризует способность стержня или формы деформироваться под нагрузкой без разрушения. Формовочные и стержневые смеси в отвержденном или высушенном состоянии являются преимущественно хрупкими материалами, т.е. не всегда оказывают достаточное сопротивление растяжению и ударам, чувствительны к местным напряжениям. В случае повышенной хрупкости материала возникают систематические поломки стержней и форм при извлечении их из оснастки, протяжке моделей, случайных ударных нагрузках при транспортировке и сборке. Для оценки хрупкости могут служить следующие показатели:

предельная деформация при изгибе стандартного образца ("балочки"). Испытания проводятся на лабораторном прессе, снабженном системой регистрации деформации. Смесь, подвергаемая испытанию, должна иметь $\sigma_{сж}$ не менее 0,5...1,0 МПа. Для песчано-смоляных ХТС, менее склонных к хрупкому разрушению, деформация через 4/24 ч отверждения составляет 0,5...0,7/0,2...0,3 мм, для жидкостекольных смесей, склонных к хрупкому разрушению, данный показатель составляет 0,2...0,25/0,1...0,2 мм;

ударная вязкость, определяемая на маятниковом копре с использованием стандартных образцов на изгиб ("балочек"). Для песчано-смоляных ХТС она находится в интервале 0,05...0,10 Дж/см², для жидкостекольных – примерно в 2 раза ниже.

5.4.2. Термостойкость и "горячая" прочность

Термостойкость τ_t – это время сохранения смесью прочности при определенных условиях нагружения и нагрева. Косвенно о термостойкости можно судить также по "горячей" прочности σ' , где σ' – абсолютное значение прочности при определенных условиях нагрева и нагружения. Оба эти свойства при измерении на образцах являются, в основном, функцией термостойкости связующей композиции и теплофизических свойств огнеупорного наполнителя.

Можно в равной степени сравнивать по τ_t или по σ' склонность смесей к образованию поверхностных дефектов отливок. Однако τ_t как свойство, имеющее для формовочных смесей размерность времени, удобно применять для анализа кинетики образования дефекта, сопоставляя определенные стадии затвердевания и охлаждения отливки с поведением смеси.

Термостойкость смеси как способность сопротивления динамическому и статическому воздействию металла интересует нас лишь в относительно небольшом интервале времени – пока на поверхности раздела "металл – форма" не сформируется твердая металлическая корка, после чего вероятность образования дефектов отливки "по вине смеси" резко снижается. Вообще же понятие термостойкости возникло в связи с появлением песчано-смоляных смесей, у которых связующее подвергается при нагреве деструкции ("выгорает") со значительной потерей массы и с разупрочнением смеси по упомянутой причине.

Разнообразие условий нагрева, которому подвергается смесь в различных отливках, а также отличия в конструкции приборов (дилатометров), в конфигурации и размерах подвергаемых испытанию образцов, в режимах их нагрева и нагружения обуславливают известную условность понятия термостойкость, т.е. невозможность трактовки данного понятия в некотором абсолютном смысле. Получаемые экспериментально понятия термостойкости всегда относительны, однако для конкретно использованной схемы эксперимента они позволяют получить сопоставимые данные применительно к смесям различных типов.

Термостойкость определяют на дилатометрах (приборах фирм G. Fischer, мод. РНТ, Diertert, мод. 753, а также конструкции ЦНИИТМАШ) путем выдержки образца при температуре в интервале 600...1200 °С и сжимающей нагрузке 0,15...0,45 МПа, условно имитирующей давление жидкого металла.

Для испытаний используют цилиндрические образцы диаметром 11 мм и высотой 20 мм (на дилатометре G. Fischer), диаметром 50 мм и высотой 50 мм (на дилатометрах отечественных конструкций) или полые цилиндрические образцы с внутренним и внешним диаметрами 12,5 и 28 мм и высотой 50 мм (на дилатометре Diertert).

Термостойкость τ_t для ряда песчано-смоляных смесей, измеренная на дилатометре G. Fischer, мод. РНТ, при нагрузке 0,35 МПа и температуре 1000 °С, приведена в табл. 5.3.

5.3. Термостойкость τ , различных песчано-смоляных смесей

Смола в составе ХТС	Массовая доля фурфуролового спирта в смоле, %	τ , с
Карбамидофурановая	28	24
	34	50
	52	170
Фенолофурановая	37	140
Фенолоформальдегидная	—	107

"Горячую прочность" σ' согласно ГОСТ 23409.8 определяют путем выдержки стандартного цилиндрического образца (диаметром и высотой 50 мм) при заданной температуре (в интервале 400...1200 °С) в течение 10 мин. Условность принятой методики испытания очевидна, так как достижение заданной температуры в центре образца требует существенно большего времени. Однако для песчано-смоляных смесей выдерживать образец до его полного прогрева нецелесообразно, так как его прочность при этом почти всегда будет близка к нулю.

Удобнее определять σ' на dilatометре G. Fischer с использованием уменьшенных цилиндрических образцов (высотой и диаметром 20 и 11 мм), так как продолжительность их полного прогрева существенно сокращена.

Помимо отмеченных методов применяют также метод термического анализа затвердевшей связующей композиции (полимера). Критерием являются коксовое число и термогравиметрическая кривая, полученная для собственно полимера или стержневой (формовочной) смеси.

5.4.3. Термические напряжения σ , и трещиностойкость

Их измеряют на цилиндрических образцах различных размеров путем определения нагрузки, которую необходимо приложить для преодоления расширения образца вдоль его продольной оси. Для этой цели могут служить dilatометры, упомянутые выше.

Напряжения зависят от вида и granulометрии наполнителя, поведения связующего при нагреве, режима нагрева, размеров образца. Поэтому сравнение напряжений для тех или иных типов смесей правомерно лишь

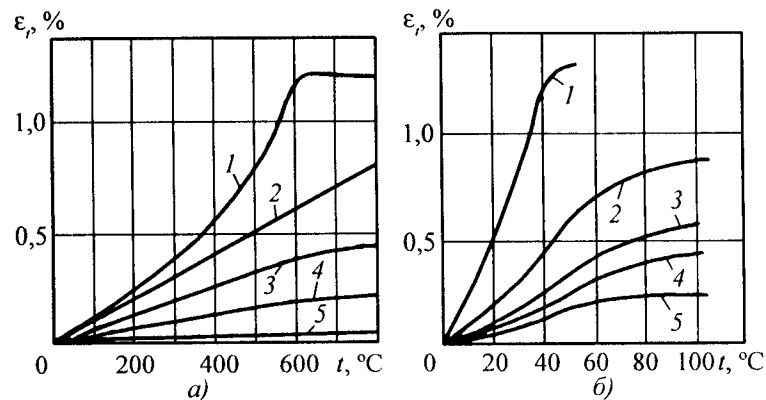


Рис. 5.2. Тепловое расширение песков:

а – нагрев вместе с печью: 1 – кварц; 2 – оливин; 3 – хромит; 4 – циркон; 5 – плавленный кварц; б – термоудар 1000 °С: 1 – кварц; 2 – оливин; 3 – хромит; 4 – шамот; 5 – циркон

при одинаковой методике их определения. Изменение условий проведения экспериментов дает представление о влиянии термомеханической схемы нагружения на величину напряжений и позволяет исследовать роль таких факторов, как скорость нагрева, скорость приложения нагрузки, распределение температур по сечению образца.

Образование поверхностных дефектов в отливках связано с процессами, протекающими в пограничном слое стержня или формы толщиной до 20...30 мм; для определения термомеханических свойств температурный интервал должен соответствовать условиям прогрева пограничного слоя – порядка 450...1200 °С. Наиболее напряженные условия в тонком слое определяются температурами 1000...1200 °С. Скорость нагрева этого слоя в зависимости от природы огнеупорного наполнителя, вида сплава и толщины стенки отливки может составлять 500...3000 °С/мин.

Основными факторами, влияющими на напряжения, являются коэффициент температуропроводности "а" наполнителя и деформация нагретой смеси ϵ_r , выражаемая в %. Свободное расширение песков в зависимости от температуры нагрева показано на рис. 5.2.

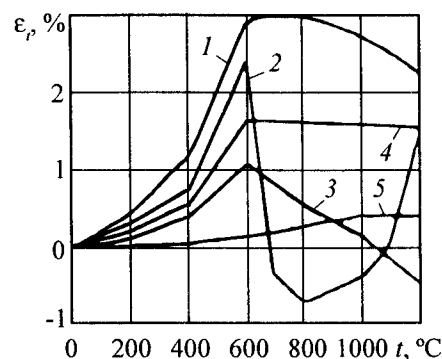


Рис. 5.3. Свободная термическая деформация смесей (ϵ_p , %) в зависимости от температуры прогрева:

- 1 – песчано-глинистая смесь; 2 – жидкостекольная (6% жидкого стекла);
 3 – ЖСС (6% жидкого стекла); 4 – песчано-бентонитовая (5% бентонита);
 5 – цирконо-бентонитовая (5% бентонита)

По свободному расширению можно судить о склонности соответствующих смесей к термическим напряжениям и связанным с ними дефектам.

Свободная тепловая деформация смесей с различными связующими материалами показана на рис. 5.3.

Характер кривых (см. рис. 5.3) свидетельствует об одновременной деформации наполнителя и манжет связующего. Результирующая деформация при данной температуре зависит от знака и абсолютного значения этих двух составляющих. Начиная с определенного момента (примерно с 600 °C), абсолютное значение усадки манжет в направлении, перпендикулярном к поверхности раздела "отливка – форма", больше, чем расширение наполнителя. Это характерно для смесей с жидким стеклом, смолами и, в существенно меньшей степени, для смесей с глиной и бентонитом.

Максимальная величина термических напряжений σ , зависит от скорости нагрева образцов, последняя же определяется природой наполнителя и связующего, а также размерами образца. В табл. 5.4 приведены результаты измерений для смесей на кварцевом песке, выполненные на цилиндрических образцах (диаметр 11 мм, высота 20 мм) с использованием dilatометра G. Fischer.

5.4. Термические напряжения σ_t в смесях при различных условиях прогрева

Связующее	Температура, °C	Время достижения $\sigma_{t \max}$, мин	Величина $\sigma_{t \max}$, МПа	Температура в центре образца, °C
Смола (КФ-90 / РСФ-3010)	1100	1,5/1,0	0,19/0,08	640/480
	800	2,5/2,0	0,53/0,15	530/450
Жидкое стекло (продувка CO ₂)	1100	1,5	1,64	640
	800	2,5	1,31	530
	700	–	1,30	–
	600	–	1,50	–
	500	5,0	1,85	500
400	–	–	1,20	–

Важно отметить, что термические напряжения σ , равно, как и прочность при высокой температуре σ' , сами по себе не определяют склонности смесей к трещинообразованию и, соответственно, образованию просечек, пригара, ужимин на отливках. Так, смеси с карбамидными смолами обнаруживают при нагреве минимальный уровень термических напряжений, однако, будучи малотермостойкими, они имеют и очень низкие показатели прочности при нагреве. Очевидно, что в данном случае наиболее вероятны дефекты типа эрозионного размыва стержня (формы) струей металла.

В качестве критерия трещиностойкости R_t может быть принято отношение "горячей прочности" σ' к термическим напряжениям σ_t в области критических температур (его называют также "индексом термочности"):

$$R_t = \sigma' / \sigma_t.$$

Очевидно, что R_t является мерой пластичности материала. Учитывая, что $\sigma_t = E_t a (t - t_0)$, где E_t – модуль упругости, снизить R_t можно заменой кварцевого песка наполнителем с более высоким "а" (цирконом, хромитом и др.).

5.5. Модуль упругости E_t для смесей при различных температурах нагрева

Состав связующей композиции, мас.ч., на 100 мас.ч. наполнителя	E_t , МПа, при температуре, °С:		
	300	600	900
Жидкое стекло – 5 (продувка CO ₂)	285,7	64,2	0
Фенолофурановая смола – 3,5, бензолсульфокислота – 0,8	200,0	71,4	0
Фенолофурановая смола – 3,5, бензолсульфокислота – 0,6*	314,2	78,5	42,8

* Наполнитель – зернистый дистен-силлиманит, в остальных случаях – кварцевый песок.

Трещиностойкость можно определить при одностороннем нагреве образца. Один из методов измерения состоит в регистрации резкого изменения воздухопроницаемости образца в момент образования в нем трещины. Другой метод заключается в фиксации времени появления трещины при изгибе защемленного одним концом образца (115 × 25 × 6 мм) при одностороннем нагреве его газовой горелкой. На нижнем торце образца температура в течение нескольких секунд достигает 1200 ± 50 °С, а на верхнем растёт медленно – со скоростью около 200 °С/мин.

При анализе условий образования дефектов вследствие термических напряжений полезны данные о модуле упругости E_t для нагретой смеси. E_t определяют на dilatометрах как частное от деления σ' ("горячей прочности" образцов на сжатие или изгиб) и ϵ_t (соответствующей данной σ' предельной деформации при разрушении образца). Для ряда смесей значения E_t , полученные на dilatометре G. Fischer (на цилиндрических образцах диаметром 11 мм и высотой 20 мм), приведены в табл. 5.5.

Для песчано-смоляных смесей трещиностойкость, в общем случае, возрастает при более высоком содержании смолы (за счет возрастания E_t).

5.4.4. Податливость

Податливость – способность нагретой смеси деформироваться под определенным давлением. Чрезмерная податливость смеси может привести к нарушению размерной точности отливок по внутреннему и наружному контурам и непредусмотренному возрастанию их массы (что

характерно отчасти для сырых песчано-бентонитовых смесей и в особенности для ЖСС на жидком стекле), затрудненная податливость может служить источником развития внутренних напряжений ввиду торможения усадки отливки и, в конечном счете, – образования горячих трещин в отливках. Благоприятное обстоятельство заключается в том, что во многих случаях, пока металл способен оказывать ферростатическое давление, деформируя смесь, потеря ее прочности происходит в тонком слое, абсолютная деформация которого мала и практически не влияет на качество отливки.

При определении высокотемпературных деформаций имитируют давление металла и температурное поле в поверхностном слое формы (стержня), используя односторонний или объемный нагрев. При исследовании жесткости форм измеряют перемещение стенки формы при заливке и затвердевании металла на технологических пробах. Последние различаются конструктивно в зависимости от номенклатуры отливок и конкретных условий производства. В табл. 5.6 приведен пример оценки податливости смесей в баллах по трещинообразованию на кольцевой пробе (большой балл соответствует большему размеру трещины).

5.6. Склонность ХТС к торможению усадки

№ смеси	Коксовое число связующей композиции, %	$\sigma_{сж}$, МПа, через 24 ч выдержки формы до заливки	Оценка трещин, баллы
1	24	1,3	1
2	30	1,8	1
3	36	1,7	1,3
4	44	3,6	3,6
5	48	5,6	4,3
6	60	2,0	3,3
7	60	7,6	5,0
8	–	0,7	1,0

Примечание: Смеси № 1–5 содержат карбамидофурановую смолу с содержанием фурфуролового спирта соответственно 20, 30, 40, 50 и 60 %; № 6 – фенолоформальдегидную смолу РСФ–3010 и бензолсульфокислоту; № 7 – то же, смола модифицирована силаном марки 112-23; № 8 – жидкое стекло (продувка CO₂).

5.7. Деформация жидкостекольных смесей при нагреве

Состав связующей композиции, мас.ч., на 100 мас.ч. песка	Деформация, %, жидкостекольных смесей при нагреве (575/650 °С) при нагрузке, МПа:			
	0,05	0,1	0,2	0,5
Жидкое стекло 2,5; ацетат глицерина 0,25	0,3/3,0	1,3/-	2,8/-	-/-
Жидкое стекло 3,5; ацетат глицерина 0,35; силикагель 1,0	0,2/0,9	0,4/1,9	0,7/4,0	1,5/-
Жидкое стекло 6; феррохромовый шлак 2,5 (ЖСС)	0,6/1,9	1,0/5,0	1,6/17,0	3,4/-

Примечание. Прочерк – образец перешел в пластическое состояние.

Деформации удобно определять на dilatометрах. Начальный период взаимодействия формы и отливки моделируют путем нагружения образца давлением 0,1...0,3 МПа сразу после воздействия заданной температуры (метод "термошока"). Запись деформации ведется вплоть до разрушения образца. Для имитации высокотемпературных деформаций в более глубоких слоях формы образцы после первичного термонагружения (см. выше) и выдержки при нем в течение 15 мин нагружают дополнительно на 0,1...0,3 МПа каждые 2 мин. Нагрузку и интервалы времени выбирают в зависимости от решаемой задачи. В табл. 5.7 даны результаты подобных измерений для смесей с жидким стеклом.

Высокотемпературная деформация песчано-смоляных смесей резко отличается от деформации смесей с жидким стеклом. Деформация развивается медленно и переходит в хрупкое разрушение. При достаточно большой нагрузке термическое расширение (под влиянием песка) может быть полностью компенсировано силовым сжатием; в этом случае весь период нагрева происходит в зоне усадки. Чем выше температура испытаний, тем меньше выявлено тепловое расширение и больше – сжатие вследствие деструкции манжет связующего (рис. 5.4).

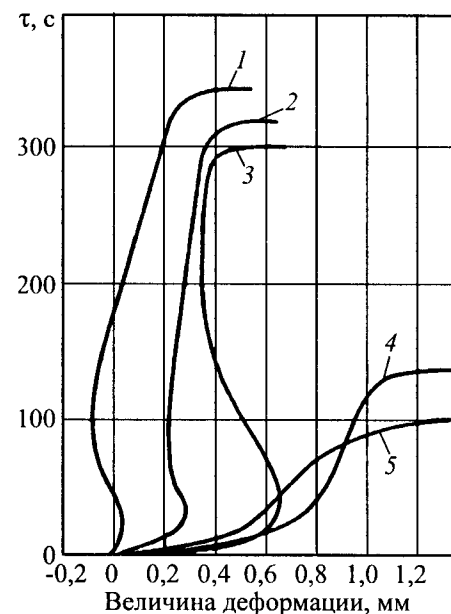


Рис. 5.4. Деформация песчано-смоляной смеси с карбамидофурановой смолой при 800...1100 °С под нагрузкой 0,15...0,34 МПа:

1 – 1000 °С, 0,15 МПа; 2 – 1000 °С, 0,25 МПа; 3 – 800 °С, 0,34 МПа;
4 – 1000 °С, 0,34 МПа; 5 – 1100 °С, 0,34 МПа

Судя по абсолютным значениям деформаций, песчано-смоляные смеси достаточно податливы после потери прочности. Однако при изготовлении из них стержней вероятность образования горячих трещин в стальных отливках существенно выше, чем при использовании жидкостекольных смесей из-за кинетических факторов: при одинаковой тепловой нагрузке период развития деформаций в смесях с жидким стеклом значительно короче.

5.4.5. Остаточная прочность

Остаточная прочность смеси σ^0 после нагрева и охлаждения характеризует ее выбиваемость. Определение σ^0 при сжатии в лабораторных условиях осуществляют на стандартных образцах, которые помещают в печь при заданной температуре нагрева (метод "термошока"), выдержи-

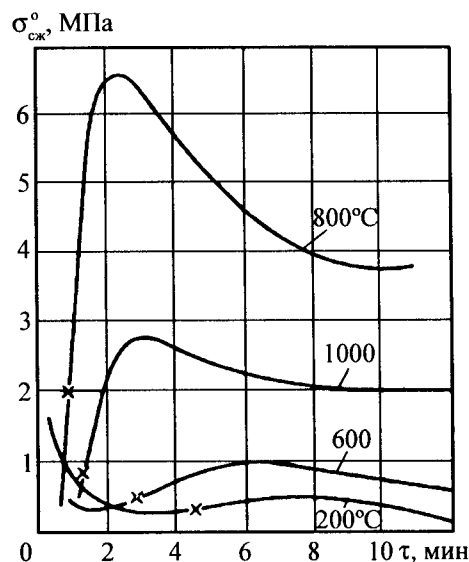


Рис. 5.5. Остаточная прочность σ° жидкостекольной смеси по CO_2 -процессу при различных температурах выдержки образцов

вают при этой температуре (рекомендуемое время выдержки 1 ч) и охлаждаются вместе с печью. Показатель σ° является достаточным для предварительной оценки трудоемкости выбивки. Принято считать, что при σ° (на сжатие) 1,5...2,0 МПа смесь выбивается удовлетворительно, при σ° более 3,0 МПа – плохо.

Полной характеристикой выбиваемости смеси должна быть зависимость σ° от температуры в интервале 200...1000 °С. Однако иногда ограничиваются более узким температурным интервалом или даже температурной точкой, отражающей особенности данной смеси (например, 800 °С для жидкостекольной смеси, продутой CO_2 , когда наблюдается максимум σ°). В каталогах зарубежных фирм, производящих жидкостекольные связующие, которые содержат добавки для улучшения выбиваемости, указывают σ° на сжатие (иногда на изгиб) после прогрева до температур 400, 600, 800, 1000 °С и медленного остывания вместе с печью.

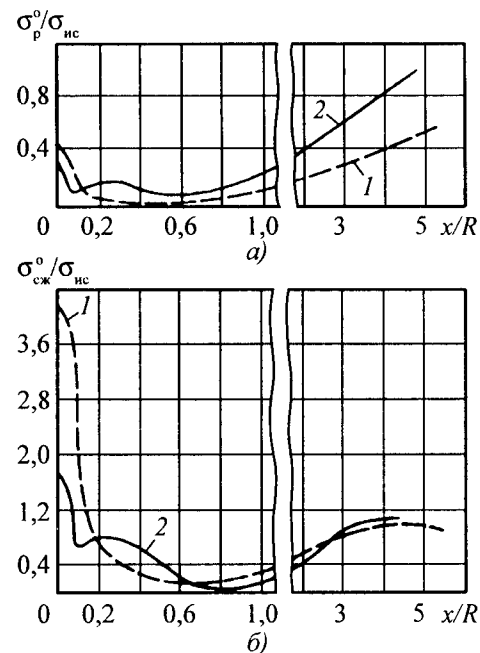


Рис. 5.6. Распределение остаточной прочности σ° в зависимости от расстояния x/R :

а – стержень; б – форма; σ_p° и $\sigma_{сж}^{\circ}$ – остаточная прочность при растяжении и сжатии; $\sigma_{исх}$ – исходная прочность (условно через 24 ч)

На рис. 5.5 показана σ° для жидкостекольной смеси по CO_2 -процессу при различной температуре нагрева и при различном времени выдержки образцов при данной температуре. Испытания проводились на уменьшенных цилиндрических образцах диаметром 11 мм и высотой 20 мм. Крестиком на кривых отмечено время полного прогрева образца.

Выбивка песчано-смоляных смесей из чугунных и стальных отливок является легкой: благодаря деструкции (выгоранию) связующего в объеме стержня (формы) частицы песка переходят в несвязанное состояние, и можно говорить о высыпаемости стержня на выбивной решетке. Однако известные проблемы возникают при выбивке стержней на смолах из алюминиевого литья, особенно в массовом производстве. И в данном случае использование параметра σ° при температурах прогрева 400...700 °С является полезной информацией для производителя.

Наряду с прямыми измерениями прочности для исследования выбиваемости используются технологическими пробами, в которых образец пробивается (например, ударами копра, снабженного пробойником) или просверливается после нагрева и охлаждения в гильзе или опытной отливке с переменным соотношением толщин стержня и отливки. В этих случаях мерой выбиваемости является работа выбивки (метод ЦНИИТМАШ), время сквозного сверления залитого металлом стержня и т.п.

Следует различать выбиваемость смеси, определяемую на образцах, и выбиваемость реальных стержней и форм. Если в первом случае разрушается изотропный образец, то во втором – механические свойства (и соответственно σ^0) меняются по направлению теплового потока в соответствии с распределением температур. Для анализа распределения σ^0 по стержню или форме необходимо иметь данные о температуре прогрева по сечению. Это может быть поле максимальных температур за период охлаждения отливки или поле температур в момент выбивки. Для получения температурной зависимости прочности смеси следует использовать dilatометр или испытывать прочность на образцах, прогреваемых в печи.

Пример фактического распределения прочности смесей, содержащих 5...7 % жидкого стекла, в стержнях и формах стальных отливок в зависимости от расстояния x/R от поверхности раздела "отливка–форма" внутрь формы в обобщенных координатах приведен на рис. 5.6.

Описанные методы наиболее употребимы в лабораторной исследовательской практике, однако ими список возможных испытаний, разумеется, не исчерпывается. Ниже будут перечислены другие методы исследований и испытаний со ссылками на технические источники.

* * *

Ниже приведен перечень дополнительных испытаний свойств формовочных и стержневых смесей с указанием работ, в которых дано их описание.

Методики по оценке качества перемешивания смесей [6; 21; 24; 28; 32].

Определение влажности ПБС по их плотности [30].

Электрофизические методы контроля влажности смесей [3, с. 20–29].

Определение влажности смеси с помощью микроволнового излучения [8].

Методы оценки реологических свойств ПБС [1].

Оценка пескодупно-пескострельной текучести смесей [5; 16].

Ультразвуковые методы контроля:

влажности и прочности ПБС [48];

модуля упругости ПБС [40];

параметров отверждения и прочности ХТС [7].

Методы оценки прилипаемости смесей к оснастке [9; 10; 14].

Способы определения пористости смесей [3, 4].

Определение показателя рН смесей [3].

Методика изготовления шлифов для изучения структуры смесей [17].

Электрофизические методы контроля твердения ХТС и смесей по нагреваемой оснастке [35; 37; 46].

Контроль физико-механических свойств смесей по параметру жесткости [23].

Методика оценки степени прогрева смеси в нагреваемой оснастке [42].

Методика измерения внутренних напряжений в пленках связующего [11; 13].

Термическая деформация и термические напряжения в смесях [3; 11].

Определение сопротивления эрозии (размыву) ХТС при заливке металла [18; 25; 44].

Склонность к образованию засоров по вине смесей [3].

Склонность к образованию ужимин [3].

Методы определения податливости [3; 29].

Склонность к образованию просечек по вине песчано-смоляных ХТС [12].

Способ определения теплофизических характеристик формы по кривым нагрева и охлаждения [3; 36; 38; 39].

Определение газопроницаемости смесей при высоких температурах [3; 47].

Методы замера газового давления в форме [3].

Контроль окислительной способности газовой среды при нагреве формы [20].

Определение выхода пиролитического (блестящего) углерода [15; 51].

Моделирование на технологической пробе из ХТС образования ситовидной пористости в чугунных отливках [22].

Методы и приборы для оценки запыленности воздуха в литейных цехах [33; 34; 43].

Методы и устройства для отбора вредных выделений из песчано-смоляных смесей при заливке металла, составы газов, оценка токсичности ХТС [2; 26; 27; 34; 41; 49; 50; 52].

Определение содержания вредных составляющих (например, фенола, азота) в оборотных смесях, исследование класса токсичности отработанных смесей [19; 31; 45].

Глава 6

ПРОТИВОПРИГАРНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Противопригарные покрытия являются наиболее эффективным средством борьбы с пригаром. Их наносят на поверхность форм и стержней, тем самым создавая буферный защитный слой с заданными физико-химическими свойствами. От умения выбора и правильного применения покрытий в значительной степени зависит качество поверхности получаемых отливок, а в конечном итоге товарный вид и конкурентоспособность готовых литых изделий.

6.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В литейной практике в основном используют покрытия, представляющие собой суспензии, т.е. дисперсные структуры, включающие огнеупорный наполнитель (основу), связующее, суспензирующее вещество, растворитель (воду или органическую жидкость) и вспомогательные компоненты (например, структурирующие добавки, смачиватели, антисептики). Последние вводят для получения систем с заданными технологическими (эксплуатационными) 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 водные системы, в которых растворителем является вода.

2. Самовысыхающие, содержащие органический летучий растворитель и образующие пленки при его естественном испарении.

3. Самоотвердеющие (водоразводимые) системы, упрочнение которых происходит в естественных условиях в результате химических превращений.

На формах (стержнях) покрытия образуют, наряду с покровным, слой, проникший в смесь, обеспечивающий поверхностное упрочнение подложки, уменьшение ее деформации и газопроницаемости. Противо-пригарные композиции, практически не создающие покровного слоя, называют проникающими.

Практикуется применение покрытий без наполнителя, представляющих собой растворы связующих, которые наносят на песчаную под-

ложку для ее поверхностного упрочнения. В отдельных случаях при изготовлении толстостенных отливок используют противопригарные композиции в виде водосодержащих консистентных масс, называемых пастами или натирками. С их помощью создают покровный слой толщиной до 5 мм. Иногда применяют сухие покрытия (припылы), являющиеся тонкодисперсными порошками противопригарных материалов. Указанные порошки напыляют на поверхность форм (стержней) или модельной оснастки. Растворы связующих, пасты, натирки и припылы являются частными случаями противопригарных покрытий и не нашли широкого распространения. Известно применение специальных порошкообразных композиций, которые наносят методом трибостатического распыления.

В табл. 6.1 представлена классификация покрытий с учетом рассмотренных выше основных отличительных признаков.

6.1. Классификация покрытий

Классификационные признаки	Типы покрытий, объединенных по классификационным признакам
Физическое состояние покрытия при нанесении	Раствор связующего
	Суспензия
	Паста
	Порошок
Характер отверждения покрытия	Твердеющее при тепловой обработке – водное. Растворитель – вода
	Твердеющее в результате испарения растворителя – самовысыхающее. Растворитель – органическая жидкость
	Химически твердеющее – самоотвердеющее. Растворитель – вода
Характер формируемого слоя покрытия	Покровное
	Покровно-проникающее
	Проникающее

6.2. СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

Главным критерием пригодности покрытий является их способность предотвращать образование пригара на отливках. Вместе с тем покрытия, представляющие собой суспензии, должны формировать защитный слой заданной толщины с достаточной прочностью, чтобы он мог сохранять сплошность при механических воздействиях до заливки. Выполнение указанных требований во многом зависит от технологических характеристик исходных суспензий, прежде всего плотности, вязкости, седиментационной устойчивости, кроющей способности.

Учитывая разнохарактерность требований к покрытиям, при их выборе надо руководствоваться не только данными нормативной документации на противопопригарные материалы, но и осуществлять программу расширенных испытаний с учетом конкретных задач.

Для организации надлежащего контроля промышленно выпускаемых покрытий важное значение имеет правильность отбора проб для испытаний. Такая проба должна быть достаточно представительной, чтобы на должном уровне могла воспроизводить свойства всей партии полученного материала.

В целом свойства покрытий можно разделить на две основные группы, а именно: технологические и защитные.

6.2.1. Технологические свойства

Плотность – физическая величина, определяемая отношением массы вещества к его объему. Плотность покрытий косвенно характеризует степень наполнения суспензии твердой фазой, прежде всего объемную концентрацию наполнителя, и зависит от плотности отдельных компонентов и их соотношения.

Порогом наименьшего значения плотности является способность покрытия создавать на формах и стержнях сплошной противопопригарный слой минимальной толщины; при максимальном значении показателя покрытие приобретает консистенцию пасты.

С ростом плотности повышаются вязкость и седиментационная устойчивость суспензии, ухудшается ее кроющая способность, увеличивается толщина слоя покрытия.

Плотность ρ можно определить расчетным методом по формуле

$$\rho = \frac{k_1 + k_2 + \dots + k_i}{k_1 / \rho_1 + k_2 / \rho_2 + \dots + k_i / \rho_i},$$

где k_1, k_2, \dots, k_i – доля компонентов в покрытии; $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_i$ – плотность компонентов, кг/м^3 .

В лабораторных условиях плотность измеряют взвешиванием, а в производственных – применяют ареометрический метод. Последний дает приближенный результат и для исследовательских работ не пригоден. Сравнение данных, полученных этими двумя способами, показали, что разница значений плотности в некоторых случаях достигает 20 %. Такое явление особенно характерно для тиксотропных суспензий.

При использовании весового метода плотность обычно определяют взвешиванием мерного цилиндра известной массы (лучше с градуировкой 1...10 мл), заполненного до верхней отметки контролируемой суспензией. Более точные результаты обеспечивает применение пикнометров установленной вместимости. В обоих случаях плотность рассчитывают по формуле

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V},$$

где m_1 и m_2 – масса соответственно пустого и заполненного мерного цилиндра или пикнометра, кг; V – объем покрытия в цилиндре или в пикнометре, м^3 .

При необходимости для калибровки пикнометра его заполняют дистиллированной водой, и вычисляют объем по уравнению

$$V = \frac{m_2 - m_1}{\rho},$$

где m_1 и m_2 – соответственно масса пустого и заполненного водой пикнометра, кг; ρ – плотность воды $\sim 1000 \text{ кг/м}^3$.

Заслуживает внимание использование вместо пикнометров специальных стаканов вместимостью 50, 100 см^3 и т.д. для ускоренного измерения плотности вязких сред. Эти приспособления имеют сферическую крышку с отверстием в середине, которая плотно входит в стакан. При проведении испытаний стакан заполняют контролируемым материалом, закрывают крышкой, выдавливая излишки, которые удаляют, взвешивают, и плотность рассчитывают по формуле, используемой при определении показателя в мерном цилиндре.

За рубежом плотность покрытий часто указывают в градусах Боме ($^\circ\text{Be}$), и для перевода указанной единицы измерения в метрическую систему следует использовать формулу

$$\rho = \frac{145}{145 - ^\circ\text{Be}},$$

где ρ в кг/м^3 .

6.2. Ориентировочная рабочая плотность покрытий, кг/м³

Огнеупорный наполнитель	Водные покрытия	Самовысыхающие покрытия
Графит скрытокристаллический	1250...1350	1050...1200
Цирконовый концентрат	1850...2100	1700...1850
Дистен-силлиманитовый концентрат	1650...1700	1250...1400
Электрокорунд	1800...2000	1400...1500
Тальк	1350...1500	1050...1250

При контроле плотности любым методом недопустимо наличие пены в суспензии контролируемого покрытия, поскольку присутствие пузырьков воздуха существенно снижает значение показателя.

Оптимальную рабочую плотность для каждого покрытия устанавливают в конкретных производственных условиях с учетом способа окраски и требований к толщине создаваемого защитного слоя. В табл. 6.2 приведены наиболее распространенные значения рабочих плотностей для покрытий с традиционными наполнителями.

Вязкость – показатель, характеризующий способность суспензий к деформациям в процессе окраски. От этого показателя в значительной степени зависят кроющая способность покрытий, равномерность и толщина создаваемого защитного слоя.

Покрытия в большинстве своем содержат компоненты, образующие в состоянии покоя пространственные структуры, обуславливающие сложный характер течения суспензий в зависимости от скорости и напряжения сдвига. Для деформации таких систем необходимо приложить напряжение сдвига, которое превышало бы предел текучести. Находят применение тиксотропные покрытия, структура которых легко разрушается при перемешивании и восстанавливается с течением времени.

Наиболее полную информацию о структурно-механических свойствах суспензий получают в результате построения реологических кривых течения (рис. 6.1), выражающих зависимость степени разрушения структуры от скорости деформации $\dot{\epsilon}$ или напряжения сдвига P . Эти кривые позволяют выявлять в динамических условиях изменение эффективной вязкости $\eta_0 > \eta > \eta_m$ от наибольшей вязкости η_0 практически неразрушенной структуры до ее наименьшего значения η_m , соответствующего

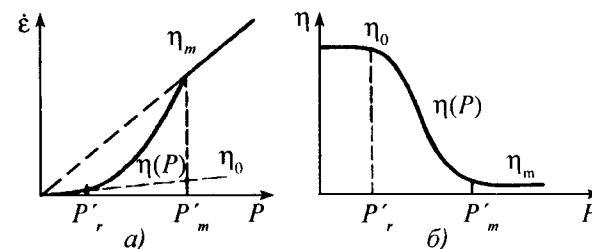


Рис. 6.1. Кривые течения структурированных систем:
а – зависимость скорости деформации от напряжения сдвига; б – зависимость вязкости от напряжения сдвига

разрушенной структуре. Точки перегиба таких кривых характеризуют начало изменения состояния системы, и им соответствуют границы (условные) P'_r практически неразрушенной структуры и P'_m предельно разрушенной структуры.

Поскольку ослабление структурных связей является необходимым условием перераспределения дисперсных фаз и достижения наибольшей однородности системы, реограммы могут служить основанием при выборе оптимальных рецептур покрытий и параметров смесителя для их приготовления.

С целью определения реологических характеристик покрытий используют ротационные вискозиметры с широкими пределами измерений изучаемых параметров.

Оценку тиксотропных свойств суспензий осуществляют по кинетике восстановления структуры дисперсной системы после ее разрушения. Эти исследования обычно проводят на приборах разной конструкции, но с общим принципом действия, основанным на использовании двух коаксиальных цилиндров, из которых внешний приводится во вращение с заданной скоростью, а внутренний подвешивается на упругой проволоке или пружине. Сущность работы такого прибора состоит в том, что пространство между двумя цилиндрами заполняют испытуемой суспензией, и при вращении внешнего цилиндра структурированная система увлекает за собой внутренний цилиндр до тех пор, пока момент инерции закрученной подвесной системы не станет равным крутящему моменту, развиваемому сдвиговым напряжением суспензии на поверхности внутреннего цилиндра, что фиксируется по шкале прибора. Разница между двумя замерами, один из которых осуществляют после перемешивания суспензии,

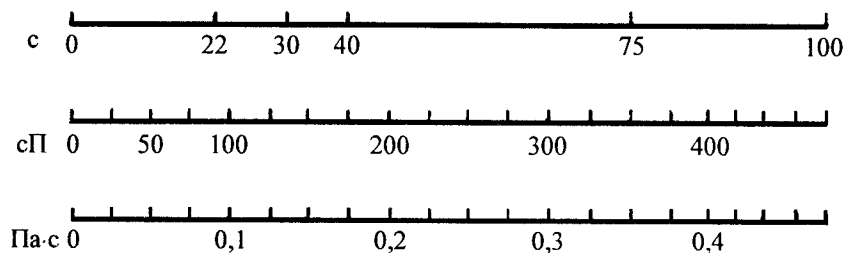


Рис. 6.2. Номограмма перевода условной вязкости (с) в единицы абсолютной вязкости (сП, Па·с)

а другой при ее выдержке разное время в состоянии покоя, характеризует тиксотропные свойства контролируемой системы. Расчет количественного выражения показателей осуществляют согласно инструкции, прилагаемой к прибору (с учетом констант этого прибора).

В производстве ограничиваются контролем условной вязкости, определяя продолжительность истечения определенного объема суспензии через калиброванное отверстие. В данном случае вязкость измеряют в секундах. Для этого используют вискозиметр ВЗ-246 вместимостью 100 мл со съемными соплами диаметром 2, 4 и 6 мм. При контроле водных покрытий обычно используют сопло диаметром 4 мм, а самовысыхающих – 2 и 4 мм.

Условная вязкость суспензий зависит от факторов, определяющих процесс структурообразования. С увеличением плотности покрытия, степени дисперсности и анизодиаметричности зерен наполнителя вязкость повышается. Например, при одной и той же объемной концентрации наполнителя суспензии с твердыми частицами пластинчатой формы обладают большей вязкостью. Значительное влияние на вязкость покрытий оказывают концентрация и молекулярная природа суспензирующего вещества, связующего, технологических добавок. Так, при использовании в качестве суспензирующего компонента высокополимеров вязкость увеличивается и тем больше, чем выше их молекулярная масса и больше содержание. Введение поверхностно-активных веществ может привести к существенному уменьшению вязкости.

Условная вязкость недостаточно характеризует реологические свойства суспензий, склонных к структурообразованию, и надо отметить, что для таких систем получаемые результаты имеют плохую сходимость.

Кроме того, структурирование тиксотропной системы может произойти в вискозиметре в процессе испытаний, а также в объеме отобранной пробы за время между двумя контрольными измерениями.

На рис. 6.2 представлена номограмма ориентировочного перевода условной вязкости в единицы абсолютной вязкости.

Плотность и вязкость являются исходными эксплуатационными параметрами, предопределяющими остальные технологические свойства покрытий, и при оценке суспензий необходим обязательный контроль обоих показателей.

Седиментационная устойчивость является показателем скорости расслоения твердой и жидкой фаз покрытий.

В упрощенном виде общие положения теории стабильности суспензий сводятся к следующему. Грубодисперсные частицы дисперсной фазы (наполнителя), не находясь в активном броуновском движении, выпадают в осадок. При этом скорость осаждения в значительной степени зависит от удельного веса, размера и формы зерен наполнителя. Одновременно под действием молекулярных сил возможен процесс слипания частиц с образованием более крупных агрегатов. Это ускоряет осаждение твердой фазы и способствует формированию плотных осадков, из которых обратное диспергирование требует порой значительных усилий. Создание на частицах наполнителя адсорбционно-солеватных оболочек с защитными свойствами, а также структурирование жидкой фазы способствуют повышению агрегативной и седиментационной устойчивости суспензий.

Руководствуясь изложенным, стабильность суспензий регулируют путем подбора состава жидкой композиции (дисперсионной среды) с соответствующими свойствами. Для этого в покрытия вводят суспензирующие компоненты или связующие с суспензирующими свойствами (набухающие в используемом растворителе), различные загустители, поверхностно-активные вещества. Причем наиболее эффективным способом повышения седиментационной устойчивости является структурирование суспензий, поскольку в таких системах частицы наполнителя находятся внутри разветвленных пространственных структур и оседают медленнее. Чем больше вязкость суспензии, тем меньше склонность к расслоению.

Седиментационную устойчивость покрытий обычно определяют в мерном цилиндре с градуировкой 0...250 мл. Цилиндр заполняют контролируемой суспензией и через 3 ч замеряют верхний осветленный слой, после чего рассчитывают показатель седиментационной устойчивости (С, %) по формуле

$$C = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 100}{V_1},$$

где V_1 , V_2 – соответственно общий объем столба суспензии в цилиндре и объем верхнего осветленного слоя, мм.

Суспензию считают достаточно устойчивой, если C не менее 90 %.

Указанный способ контроля седиментационной устойчивости субъективен, поскольку границу осветленного слоя оценивают визуально, и определить однозначно эту границу не всегда возможно. Кроме того, этот метод не показывает характер распределения частиц наполнителя по высоте цилиндра.

Простым и удобным является метод отбора проб на разных уровнях столба суспензии с последующим измерением их плотности. Он основан на изменении с течением времени концентрации наполнителя по высоте контролируемого объема покрытия. С этой целью можно использовать седиментометр, представляющий собой цилиндр диаметром 30...40 мм, высотой 300...350 мм с патрубками, делящими его на несколько равных объемов (например, на четыре части). Для сравнительной количественной оценки свойств покрытий рассчитывают коэффициент седиментационной устойчивости:

$$K = \frac{\Delta \rho}{\rho_{\text{исх}} h \tau},$$

где K – коэффициент седиментационной устойчивости, 1/(м·ч); $\Delta \rho$ – разница плотностей крайних уровней (верхнего и нижнего), кг/м³; $\rho_{\text{исх}}$ – плотность суспензии при заполнении седиментометра, кг/м³; h – высота столба суспензии в седиментометре, м; τ – длительность выдержки суспензии в седиментометре, ч.

Чем меньше K , тем лучше седиментационная устойчивость покрытия. Малорасслаивающиеся суспензии технологичны и при нанесении образуют качественный защитный слой.

Водородный показатель (рН) водоразводимых покрытий дает основание для выбора способа регулирования технологических свойств суспензий (например, повышения седиментационной устойчивости путем увеличения коллоидальности бентонита), позволяет проконтролировать совместимость покрытия с формовочной (стержневой) смесью и др.

Для определения рН покрытие готовят с использованием дистиллированной воды. Полученную суспензию дополнительно разбавляют водой в соотношении 1 : 10, дают ей отстояться и отстоявшийся (верхний)

слой отбирают для анализа. Измерение водородного показателя осуществляют с применением рН-метров, обеспечивающих точность $\pm 0,3$ ед. рН, и испытания проводят согласно инструкции, прилагаемой к прибору.

Ориентировочную качественную оценку рН осуществляют с использованием универсального набора индикаторной бумаги.

Кроющая способность (молярные свойства). Под кроющей способностью покрытий подразумевают поведение суспензий при нанесении на формы (стержни), в основном равномерность их распределения по окрашиваемой поверхности с образованием покровного и проникшего слоев.

Хорошую кроющую способность можно достичь, если покрытие в достаточной степени смачивает материал формы. Степень смачиваемости характеризуют косинусом краевого угла смачивания и определяют путем нанесения капли контролируемого материала (жидкой композиции или готового покрытия) на торцевую поверхность стандартного цилиндрического образца, изготовленного из смеси, для которой подбирают покрытие. Эту каплю проецируют на экран, освещая ее сбоку сильным источником света, и определяют угол θ , образуемый каплей с твердой поверхностью. Считают, что при $\theta < 90^\circ$ суспензия смачивает подложку, а при $\theta > 90^\circ$ – не смачивает. Чем меньше угол θ , тем лучше кроющая способность.

Смачиваемость материала формы зависит не только от свойств смеси (ее компонентов), но и от природы разделительных покрытий, нанесенных на модельную оснастку. Эти вещества, адсорбируясь на поверхности форм (стержней), могут изменять физико-химический характер поверхности, например превращать гидрофильную подложку в гидрофобную и тем самым ухудшать кроющую способность водных покрытий.

При подборе оптимальных значений плотности и вязкости покрытий в значительной степени руководствуются обеспечиваемой кроющей способностью. С ростом величины этих показателей увеличивается толщина покровного слоя и уменьшается глубина пропитки. В то же время пропитка улучшается с ростом пористости, размера пор смеси и степени дисперсности огнеупорного наполнителя.

Кроющая способность во многом зависит от реологических свойств наносимой суспензии. Она должна быть достаточно подвижной во время окраски, чтобы создавать сплошной равномерный защитный слой, но в то же время удерживаться на наклонных и вертикальных поверхностях. Такими свойствами обладают тиксотропные системы, при использовании которых обеспечивается уменьшение потеков и возможность нанесения покрытия более толстым слоем.

Способ нанесения покрытий обуславливает требования к кроющей способности:

при окраске кистью необходимо, чтобы покрытие обладало текучестью и ложилось без больших усилий, а кисть не оставляла штрихов;

в случае использования распылителя покрытие должно быть слабоструктурированным и равномерно распределяться по площади отпечатка факела, не образуя наплывов;

при окраске стержней окунанием суспензия должна обладать явно выраженными тиксотропными свойствами и не сползать с подложки.

Кроющую способность покрытий оценивают по характеру формируемого слоя при окраске стандартных цилиндрических образцов. Толщину покровного слоя определяют после отверждения микрометром по разнице размеров образца до окраски и после нее. Глубину пропитки измеряют с помощью микроскопа или бинокулярной лупы с окулярным микрометром.

Для замера толщины покровного слоя непосредственно после окраски используют выпуклую линзу, которую погружают в невысохшую пленку до соприкосновения с подложкой, после чего измеряют диаметр полученного на линзе отпечатка. Искомую толщину определяют из соотношения

$$\delta = \frac{D^2}{16r},$$

где δ – толщина покровного слоя, мкм; D – диаметр отпечатка, мкм; r – радиус кривизны линзы, мкм.

При окраске окунанием для формирования равномерного слоя требуется особый подход к выбору покрытий и отработке технологии их нанесения. В данном случае испытания кроющей способности осуществляют с использованием установки, позволяющей погружать и извлекать образцы из суспензии с одной и той же заданной скоростью U . Устройство состоит из штатива и электропривода со ступенчатым редуктором, обеспечивающим возможность окраски при различных значениях U , например 0,3, 0,1, 0,05 м/с (такой режим окраски соответствует работе некоторых промышленных установок). В ходе испытаний образец в виде бруска (200 × 25 × 25 мм) с помощью указанного устройства опускают в ванну с покрытием, выдерживают в ней заданное время (например, 1...2 с) и после извлечения, не меняя положения, помещают в сушильный шкаф. Толщину покрытия измеряют на нескольких уровнях, расположенных по длине образца. На основании полученных данных судят о способности покрытия формировать равномерный защитный слой и определяют оп-

тимальные параметры технологии окраски, а именно: скорость окунания – извлечения стержней из суспензии и длительность их выдержки в погруженном состоянии.

Для ускоренной оценки кроющей способности при окраске окунанием стандартный цилиндрический образец погружают в покрытие на глубину не более 2/3 высоты цилиндра и выдерживают 1...2 с. Затем образец извлекают, слегка стряхивают и поворачивают вокруг своей оси на 180° так, чтобы ранее погруженная плоскость образца оказалась сверху. Данный метод обеспечивает визуальное определение склонности покрытия к образованию потеков.

Образцы для испытаний кроющей способности изготавливают с использованием формовочной (стержневой) смеси, для которой выбирают покрытие.

Время высыхания (отверждения) самовысыхающих покрытий. Данный показатель характеризует время, в течение которого нанесенный слой достигает необходимой прочности.

Отверждение самовысыхающих покрытий, т.е. формирование пленки, осуществляется в основном в результате физического испарения растворителя.

Этот процесс в первом приближении можно представить следующим образом:

после окраски количество растворителя в избытке и испарение происходит как бы с открытой поверхности жидкости, при этом часть растворителя уходит в поры смеси;

по мере потери растворителя в слое формируется гелеобразная структура, и на данном этапе летучему компоненту необходимо преодолеть сопротивление этой структуры, на что требуется значительно большее время, чем при свободном испарении;

из геля начинает формироваться пленка, которая удерживает остатки растворителя, и испарение через эту пленку является длительным процессом, в целом определяющим время отверждения покрытия.

Чем больше молекулярная масса пленкообразователя, тем больше времени требуется для испарения растворителя и отверждения покрытия. В данном случае понятие "отверждение" подразумевает достижение покрытием манипуляционной прочности, поскольку в действительности в слое с необходимыми прочностными характеристиками остается 5...10 % растворителя.

Метод определения времени высыхания (по степени отверждения) основан на способности покрытия через разные промежутки времени

удерживать на своей поверхности бумажный диск. Для испытаний покрытие наносят на стеклянную пластину размером 120×60 мм, и эту пластину выдерживают, наблюдая состояние слоя при легком прикосновении пальцем. Когда слой перестает быть липким, на его поверхность накладывают бумажный диск диаметром 25 мм, а на него резиновый диск и гирию массой 200 г. После выдержки бумажного диска под нагрузкой в течении 60 с гирию и резиновую прокладку снимают и пластину, слегка постукивая, переворачивают. Если бумажный диск не прилипает к поверхности и не оставляет следов на покрытии, время, прошедшее с момента окраски пластины, считают временем высыхания.

Указанный метод можно использовать для оценки длительности отверждения водоразводимых самотвердеющих покрытий.

6.2.2. Защитные свойства при нормальной температуре

Прочность и упрочняющее действие. Прочность покрытий, независимо от характера их отверждения, обусловлена клеящими свойствами связующих, а также суспензирующих компонентов, если последние обладают свойствами пленкообразующих веществ. Для получения прочного слоя необходимо, чтобы жидкая фаза имела хорошую адгезию к зернам огнеупорного наполнителя и материалу формы, а в отвержденном состоянии достаточную когезионную прочность (сцепление между молекулами, ионами и т.д.).

Основным видом разрушения покрытий до заливки является истирание в процессе кантовки стержней и сборки форм. Для оценки прочности применяют метод, основанный на истирании нанесенного на стеклянную пластину покрытия кварцевым песком, ссыпаемым через вискозиметр ВЗ-4 (или ВЗ-246 – сопло диаметром 4 мм). Пластины устанавливают под углом 45° так, чтобы ее участок, подвергающийся истиранию, находился на расстоянии 70 мм от выходного отверстия вискозиметра. Песок предварительно отмучивают, высушивают и просеивают через сита № 063 и 0315. Используют песок, оставшийся на последнем сите. По полученным данным определяют приведенную (удельную) прочность на истирание (R , кг/мм):

$$R = \frac{m}{l_1 - l},$$

где m – масса песка, прошедшего истирание, кг; l и l_1 – соответственно толщина стеклянной пластины и пластины с покрытием, мм.

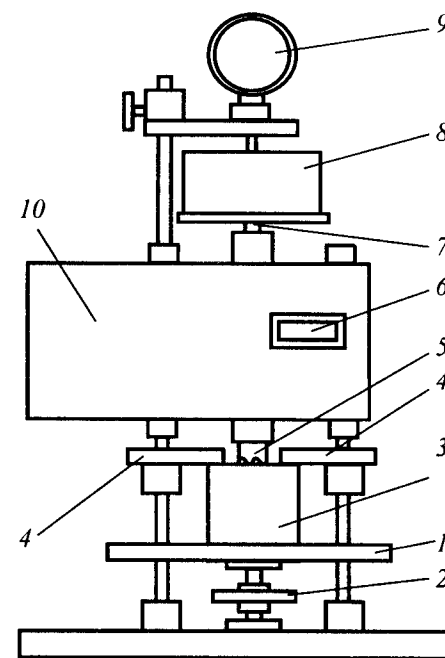


Рис. 6.3. Схема установки для определения прочности окрашенных образцов

Параметры l и l_1 измеряют микрометром, причем замеры осуществляют рядом с участками пластины, куда ссыпают песок.

Указанный метод косвенно характеризует прочность покровного слоя и дает удовлетворительную воспроизводимость результатов. Прочными считают покрытия, у которых $R \geq 1,5$ кг/мм.

Учитывая, что в реальных условиях наряду с формированием покровного слоя происходит проникновение покрытия в смесь, важно знать его действие на подложку. Для этого используют установку, показанную на рис. 6.3, принцип действия которой основан на послойном фрезеровании стандартного цилиндрического образца.

В ходе испытаний образец 3 с предварительно окрашенной торцевой поверхностью помещают на подвижной платформе 1 и с помощью винтового устройства 2 прижимают к неподвижной платформе 4. При таком

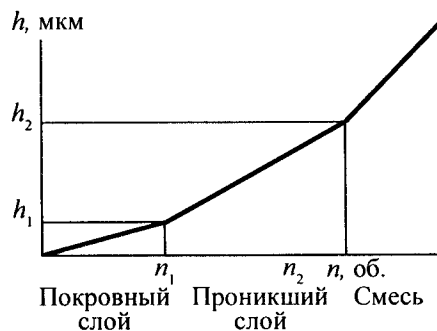


Рис. 6.4. Пример изменения характера разрушения окрашенного образца по мере погружения фрезы

положении образца режущие кромки фрезы 5 касаются окрашенной поверхности. На индикаторе 9 и счетчике оборотов 6 устанавливают нуль и включают электропривод 10, который через шестеренчатую передачу приводит во вращение шток 7, на одном конце которого крепится фреза, а на другом – площадка с грузом 8. При вращении фреза под действием груза погружается в образец, шток опускается и индикатор показывает величину этого перемещения. Для ускорения прохождения слоя в зависимости от прочности покрытия используют грузы разной массы. Чем выше прочность, тем меньше глубина проникновения фрезы.

Во время погружения фрезы на образцах из смесей разных типов, окрашенных покрытиями с прочностью на истирание более 1 кг/мм, наблюдается скачкообразное изменение характера разрушения при переходе от покровного к проникающему слою и далее к слою смеси, не пропитанному покрытием.

В процессе испытаний для сравнения фрезеруют окрашенные и неокрашенные (исходные) образцы, причем последние – на глубину соответствующую толщине формирующегося на окрашенных образцах проникающего слоя. Погружение фрезы на каждом участке можно представить в виде линейной функции $h = f(n)$ (рис. 6.4). По результатам экспериментов определяют коэффициент прочности покровного слоя, слоя смеси, пропитанного покрытием, и исходного образца с использованием следующих соотношений:

$$K_0 = \frac{n_0 m}{h_0}; K_1 = \frac{n_1 m}{h_1}; K_2 = \frac{(n_2 - n_1) m}{h_2 - h_1},$$

где K_0 , K_1 и K_2 – коэффициенты соответственно прочности образца без покрытия, покровного и проникшего слоев окрашенного образца, об·кг/мкм; h_0 , h_1 , h_2 – соответственно глубина проникновения фрезы в исходный образец, толщина покровного слоя окрашенного образца (глубина проникновения фрезы на первом участке) и суммарная толщина покровного и проникшего слоев (общая глубина погружения фрезы на этих участках), мкм; n_0 , n_1 , n_2 – соответственно число оборотов фрезы при погружении в образец без покрытия, при прохождении покровного слоя и суммарно покровного и проникшего слоев окрашенного образца; m – масса груза, кг. Чем больше K , тем больше прочность.

Указанный метод испытаний заслуживает внимания, поскольку позволяет определить упрочняющее ($K_2 > K_0$) или разупрочняющее ($K_2 < K_0$) действие покрытия на смесь.

Для определения прочности сцепления покрытия с материалом формы (стержня) используют установку, обеспечивающую создание давления сжатого воздуха под окрашенной торцевой поверхностью стандартного цилиндрического образца. В данном случае технологической мерой прочности является давление, при котором происходит отслоение покрытия.

В тех случаях, когда покрытие не создает покровного слоя и по своей сути является упрочняющим, его эффективность можно установить по величине осыпаемости (по потере массы) стандартного цилиндрического образца при истирающем на него воздействии за единицу времени. Испытания проводят с использованием прибора любой конструкции для определения осыпаемости формовочных смесей. При этом потерю массы выражают в %, и полученная величина характеризует прочность смеси, пропитанной покрытием.

Гигроскопичность – способность отвержденного слоя покрытия адсорбировать влагу из окружающей среды. Она зависит от влажности и температуры воздуха, а также от физико-химических свойств пленкообразующего и других компонентов покрытий. Минимальной гигроскопичностью обладают гидрофобные материалы, максимальной – гидрофиль-

ные. Водные системы имеют большую склонность к адсорбированию влаги, чем самовысыхающие.

При насыщении влагой прочность покрытий уменьшается и увеличивается их газотворная способность. Негигроскопичный защитный слой сохраняет во времени свои свойства и предохраняет от влагопоглощения гидрофильные смеси.

Гигроскопичность покрытий определяют по количеству поглощенной влаги при их выдержке в эксикаторе с раствором серной кислоты плотностью 1070 кг/м³. Для испытаний покрытие предварительно отверждают по принятой для него технологии и, по возможности, растирают в фарфоровой ступке. Навеску приготовленной таким образом пробы помещают в бокс известной массы, который без крышки устанавливают на фарфоровой подставке в эксикаторе (над кислотой) и выдерживают в течение пяти дней, после чего бокс взвешивают. Гигроскопичность покрытия (W , %), характеризуется приростом массы:

$$W = \frac{G_1 - G}{G} \cdot 100,$$

где G и G_1 – соответственно масса образца до и после испытаний, г.

Гигроскопичность можно контролировать при нанесении покрытия на стеклянную пластину толщиной 1...2 мм. Для этого пластину взвешивают до окраски, после отверждения образующегося слоя, по окончании выдержки в эксикаторе и осуществляют соответствующий расчет.

Желательно, чтобы величина W не превышала 1 %.

Наряду с атмосферной влагой покрытие может насыщаться влагой, находящейся в форме или в стержне (особенно при использовании сырых смесей).

6.2.3. Защитные свойства при высокотемпературном нагреве

При заливке форм металлом в материалах, входящих в состав покрытий и формовочных (стержневых) смесей, происходят деструктивные и фазовые превращения, а также линейные и объемные изменения, которые приводят к возникновению напряжений и деформаций в противополопригарном слое. Все это может привести к отслоению, нарушению сплошности и, наконец, к полному разрушению этого слоя. Поэтому важным является контроль процессов, происходящих в покрытиях при нагревании, и изучение их взаимодействия с подложкой.

Однако универсальные методы оценки высокотемпературных свойств покрытий не существуют, так как процессы, происходящие в

форме, сложны и зависят от многих факторов, взаимосвязь которых порой неоднозначна. Поэтому на практике при выборе покрытий во многом руководствуются производственными испытаниями, изготавливая опытные отливки, наиболее характерные для данного производства.

В то же время в заводских лабораториях обычно контролируют газотворность и трещиностойчивость в условиях высоких температур. Иногда проводят исследования влияния покрытия на деформацию и термическую прочность смесей, а также испытания на технологических пробах с применением жидкого металла.

Газотворная способность. Свойства покрытий при высоких температурах и их эффективность в значительной степени определяются склонностью защитного слоя к деструкции, которая сопровождается газовыделением. Источниками газов могут служить процессы, связанные с испарением свободной воды, оставшейся в слое, горением органических компонентов, входящих в состав покрытия, деструкцией веществ, происходящей в среде собственных газов, выделением воды и газов из минералов, химическими реакциями в газовой фазе (например, диссоциацией воды, углеводородов и др.). Поскольку противополопригарные покрытия представляют многокомпонентные системы, газообразование обычно происходит в широком интервале температур.

Газотворность – важный технологический показатель. Например, при изготовлении стержней, образующих внутренние полости со слабо развитыми знаками и плохим отводом газов, является обязательным знание газотворной способности подбираемого покрытия.

Для оценки возможного влияния газотворности покрытия на качество отливок обычно используют косвенный метод. Он основан на способе, сущность которого заключается в нагреве в специальной трубчатой печи предварительно отвержденного и измельченного образца испытуемого материала. При этом в условиях постоянного давления газы собирают в бюретке и фиксируют изменение их объема. Для проведения сравнительных анализов рассчитывают отношение объема выделившихся газов к массе образца и получают показатель массовой газотворности (G , см³/г).

По указанному способу можно определить общий объем выделившихся газов и температуру или температурные интервалы деструкции материала. В первом случае испытания проводят в печи, предварительно нагретой до температуры 950...1000 °С, во втором – образец нагревают вместе с печью, измеряют объем выделившихся газов при различных температурах и строят кривую термодеструкции материала.

Данный метод не выявляет физико-химической сущности термодеструктивных процессов. Для более детального термического анализа су-

ществуют методики и приборы (например, метод термогравиметрических исследований с помощью "дериватографа"), которые позволяют исследовать природу химических реакций и физических превращений. Эти методы сложны и составляют специальный раздел техники термического анализа материалов.

Термопрочность. Под термопрочностью покрытия обычно подразумевают его трещиноустойчивость при термической деформации и способность противостоять эрозионному воздействию жидкого металла. Чем меньше высокотемпературные изменения в защитном слое, меньше разница коэффициентов термического расширения этого слоя и подложки, тем больше вероятность сохранения его сплошности при нагреве.

Трещиноустойчивость покрытий контролируют методом термоудара с использованием образцов высотой 50 мм, выполненных в виде полусферы радиусом 25 мм на цилиндрическом основании высотой 25 мм и диаметром 50 мм. Такая проба наиболее чувствительна к деформациям, вызывающим появление трещин, и ее изготавливают из смеси, для которой выбирают покрытие. При проведении испытаний образцы с нанесенным и отвержденным защитным слоем помещают в печь, предварительно нагретую до 950...1000 °С, и выдерживают в ней заданное время. Это время обычно устанавливают в соответствии с длительностью заливки форм, для которых предназначено покрытие. За критерий трещиноустойчивости принимают время с момента начала термической обработки образца до появления трещин.

При эрозионном воздействии металла возможен размыв противопригарного слоя, что, в свою очередь, послужит причиной образования засоров, пригара и получения отливок с повышенной шероховатостью, а также плохим товарным видом.

Эрозионную стойкость следует определять с использованием метода, основанного на разрушающем действии струи кварцевого песка, ссыпаемого через вискозиметр ВЗ-4 (или ВЗ-246 – сопло 4 мм) на окрашенную подложку, помещенную в печь. С этой целью используют круглую шахтную печь, на крышке которой имеются отверстия для ссыпания песка и наблюдения за состоянием поверхности образца. Для испытаний на предварительно прокаленную (и охлажденную) керамическую трубку наносят покрытие, которое отверждают по принятой технологии. Затем измеряют толщину образующегося слоя и трубку на специальной подставке в горизонтальном положении помещают в печь, нагретую до 850...900 °С. В печи трубку выдерживают в течение 2 мин, после чего на нее с высоты 140 мм направляют струю кварцевого песка, который через

отверстие в днище печи попадает в приемную чашу. За меру эрозионной прочности (R_t , кг/мм) принимают массу песка, пошедшую на истирание покрытия, отнесенную к толщине слоя:

$$R_t = \frac{m}{l_1 - l},$$

где m – масса песка, кг; l и l_1 – толщина трубки соответственно без покрытия и с покрытием, мм.

До настоящего времени отсутствуют достаточно объективные данные, позволяющие установить оптимально необходимые значения эрозионной прочности для покрытий в зависимости от условий их применения. Обычно более эффективными являются покрытия, у которых $R_t > 0,5$ кг/мм, особенно при окраске участков форм, расположенных у литниковых систем.

Влияние покрытия на деформацию смеси. Для определения деформации (свободного расширения) смеси используют кварцевый dilatометр (рис. 6.5), состоящий из кварцевой рамы 1, на которой устанавливают кварцевые опорные диски 2 и образец 3, индикаторного штока 5 и индикатора деформации 6.

Для ускоренного прогрева и уменьшения перепада температур по сечению изготавливают полые образцы высотой 50 мм с наружным и внутренним диаметрами соответственно 28,5 и 12,5 мм. Покрытия наносят окунанием, окрашивая наружную и внутреннюю цилиндрические поверхности. После сушки торцевые поверхности окрашенных цилиндров зачищают и замеряют их высоту. Затем образцы помещают в печь 4, нагретую до 1000 °С, и фиксируют показания индикатора через 10, 20, 30 с и т.д. По полученным экспериментальным данным определяют термическую деформацию (ΔH , %) и средний температурный коэффициент линейного расширения (α , $1/^\circ\text{C}$).

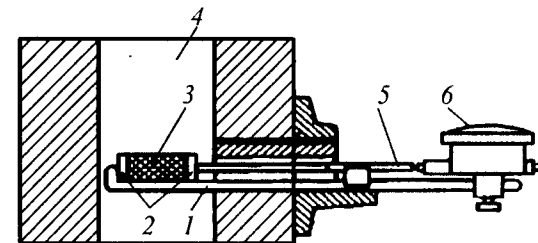


Рис. 6.5. Схема определения термической деформации

Влияние покрытия на термopочность смеси определяют по времени разрушения окрашенных и неокрашенных образцов (обычно из песчано-смоляной смеси) диаметром 11 мм и высотой 21 мм при нагрузке 0,15 МПа и температуре 900 °С. В ходе испытаний опытный образец в вертикальном положении устанавливают на подвижной шток, после чего с помощью гидропресса этот образец приводят в соприкосновение с торцевой поверхностью расположенного сверху неподвижного упора и нагружают до 0,15 МПа. Затем на эту конструкцию с нагруженным образцом надвигают трубчатую печь, нагретую до указанной температуры, и фиксируют время пребывания пробы в печи до ее разрушения, о чем свидетельствует резкое падение нагрузки. Малые размеры образца обеспечивают быстрый его прогрев и чувствительность данной технологической пробы при осуществлении эксперимента. Сравнение результатов испытаний окрашенного и неокрашенного образцов свидетельствует о влиянии покрытия на механические свойства смеси при высокой температуре.

Упрочняющее действие покрытия можно объяснить уплотнением структуры подложки, в результате чего при воздействии внешнего давления затрудняется взаимное перемещение зерен смеси, приводящее к разрушению, и это влияние должно быть тем больше, чем выше сопротивляемость самого покрытия термодеструктивным процессам.

Противопригарные свойства. Оценка противопригарных свойств покрытий осуществляют на технологических пробах.

НИИЛИТМАШ предложена технологическая проба, которая позволяет определить противопригарные свойства покрытий в сочетании с формовочной и стержневой смесью в условиях интенсивного прогрева и металлостатического напора. Схема заливки технологической пробы приведена на рис. 6.6.

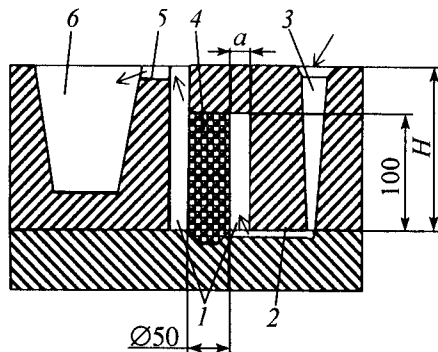


Рис. 6.6. Схема заливки технологической пробы

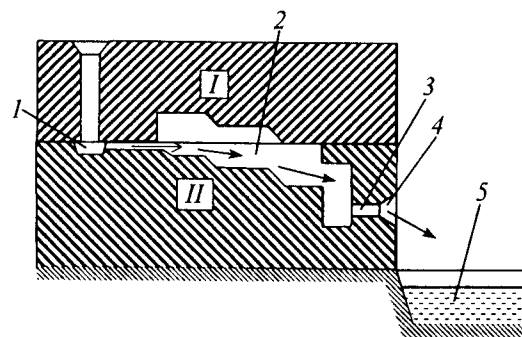


Рис. 6.7. Схема заливки ступенчатой технологической пробы

Металл через стоек 3 и питатель 2 поступает в полость формы 1 и, омывая поверхность стержня 4, через канал 5 собирается в земляной ванне 6. По истечении установленного времени заливку прекращают и по состоянию поверхности получаемой цилиндрической отливки судят об эффективности покрытия. Толщину стенки a , высоту H , время заливки пробы подбирают с учетом массивности и длительности заливки реальных отливок.

Для оценки стойкости покрытия при эрозионном (размывающем) и теплоизлучающем воздействиях потока жидкого металла заслуживает внимания ступенчатая технологическая проба, показанная на рис. 6.7. Эта проба состоит из двух стержней I и II, ступенчатые поверхности которых окрашивают испытуемым покрытием. Чтобы исключить разрушение во время заливки, стержни армируют и обкладывают формовочной смесью, а для предупреждения утечки металла уплотняют огнеупорной массой по линии разреза. Во время заливки пробы жидкий металл через литниковую систему 1 поступает в полость формы 2, протекает по ее нижней ступенчатой поверхности и через канал 3 сливается в земляной коллектор 5. По истечении заданного времени заливки (например, через 30 с) отверстие 4 канала 3 перекрывают огнеупорной массой, и форму заполняют металлом, получая ступенчатую отливку длиной 160 мм, шириной 40 мм и толщиной 30 мм. При таких условиях испытаний окрашенная поверхность нижнего стержня II подвергается размывающему, а верхнего стержня I теплоизлучающему воздействию жидкого металла. Визуальный

осмотр полученной отливки позволяет судить об эффективности покрытия.

Как бы ни были близки условия, создаваемые с помощью технологических проб, к условиям реальной формы, трудно обеспечить с их помощью всестороннюю оценку противопригарных свойств покрытий – они дают лишь предварительный результат.

6.3. КОМПОНЕНТЫ ПОКРЫТИЙ

Противопригарные покрытия являются многокомпонентными системами. Вещества, входящие в их состав, представляют значительную номенклатуру материалов разного назначения. Природа этих материалов самая разнообразная (продукты переработки минерального и биологического сырья, соединения органического и неорганического синтеза и др.).

Изложенные в настоящей главе некоторые сведения об этих компонентах позволят найти верные решения при выборе исходных материалов и покрытий.

6.3.1. Наполнители

Наполнители являются противопригарной основой покрытий. Они представляют собой порошкообразные полидисперсные материалы. От дисперсности наполнителей, их гранулометрического состава во многом зависят свойства покрытий.

В покрытиях следует использовать наполнители с частицами менее 100 мкм, причем преобладающий размер частиц должен находиться в пределах 20...50 мкм. При более тонком помоле ухудшаются реологические свойства покрытий и увеличивается расход связующего. Грубодисперсные наполнители ухудшают седиментационную устойчивость и уменьшают проникающую способность суспензий.

Зерновой состав наполнителя обычно контролируют методом мокрого отсева (под струей воды) на ситах с сетками № 016, 0063, 005. Для испытаний используют навеску материала, которую помещают на верхнее сито (№ 016) собранного комплекта и промывают струей воды таким образом, чтобы вода вместе с более мелкими частицами уходила на нижние сита. Расчет высушенного до постоянной массы остатка на каждом сите (K_i , %) вычисляют по формуле

$$K_i = \frac{m_i \cdot 100}{m_0},$$

где m_0 и m_i – соответственно масса навески и масса остатка на соответствующем сите, г.

Ускоренное определение дисперсности наполнителя можно осуществлять методом "клин", используемым в лакокрасочной промышленности при контроле степени перетира красок. Прибор для испытаний представляет собой полированную плиту, на верхней плоскости которой параллельно ее длине имеется клинообразная микрометрическая канавка с равномерно увеличивающейся глубиной от 0 до 150 мкм. Для испытаний наполнитель тщательно смешивают с водой до получения пастообразной массы, которую помещают в выемке плиты. Затем специальным скребком ее распределяют по длине канавки, нажимая на скребок, и по шкале прибора фиксируют деление, соответствующее границе заполнения этой канавки сплошной массой. Штриховые линии, оставляемые отдельными агрегатами, не принимают во внимание.

Иногда определяют удельную поверхность наполнителей, т.е. суммарную поверхность частиц, отнесенную к их массе. Этот параметр зависит не только от размера, но и от формы зерен. Удельную поверхность обычно контролируют с помощью прибора типа ПСХ-2, принцип действия которого основан на зависимости воздухопроницаемости слоя наполнителя от размеров его частиц. Метод позволяет определить открытую поверхность частиц без учета пор и трещин.

В табл. 6.3 приведены (по данным НИИЛИТМАШ) примеры зернового состава и удельной поверхности отдельных проб наиболее распространенных промышленно выпускаемых наполнителей.

Наполнители способны к сорбированию влаги, присутствие которой снижает их сыпучесть, приводит к комкованию, затрудняет процесс диспергирования во время изготовления покрытий. Кроме того, влажные порошки могут вызвать коагуляционные явления в неводных растворах связующих (суспензирующих) компонентов, например в растворе поливинилбутираля. Поэтому необходимо контролировать влажность используемого наполнителя, а его хранить в сухих помещениях.

Графит – одна из полиморфных модификаций углерода. В условиях обычных температур графит химически инертен, однако при нагревании выше 300 °С окисляется с образованием CO_2 и CO . Создавая восстановительную атмосферу, обладая плохой смачиваемостью чугуном и оксидами железа, графит является эффективным противопригарным материалом при изготовлении чугунных отливок.

В составах покрытий используют скрытокристаллический (аморфный) и кристаллический (серебристый) графиты.

6.3. Зерновой состав и удельная поверхность наполнителей

Наполнитель	Зерновой состав, %						Удельная поверхность, см ² /г	
	Остаток на ситах			Количество наполнителя, проходящего через сито № 005	Распределение частиц менее 50 мкм (прошедших через сито № 005)			
	№ 016	№ 0063	№ 005		30...50 мкм	10...30 мкм		менее 10 мкм
Графит скрытокристаллический	1,2	5,4	6,4	87,0	56,0	21,0	23,0	5800...6100
Графит кристаллический	13,4	9,2	3,9	73,5	83,5	9,0	7,5	2000...2500
Цирконовый концентрат (марка КЦП)	0,2	1,2	8,3	90,3	31,0	41,0	28,0	4000...4500
Дистен-силлиманитовый концентрат (марка КДСП)	0,1	0,4	1,7	97,8	23,0	56,0	21,0	4500...5500
Кварц пылевидный	2,1	6,7	9,8	81,4	51,0	35,0	14,0	3000...3500
Тальк (марка ТМК-28)	8,4	16,0	11,2	64,4	75,0	17,0	8,0	2500...3500

6.4. Физико-химические свойства графитов

Показатель	Скрытокристаллический графит (по ГОСТ 5420-76)			Кристаллический графит (по ГОСТ 5279-74)		
	ГЛС-1	ГЛС-2	ГЛС-3	ГЛ-1	ГЛ-2	ГЛ-3
Зольность, %, не более	13	17	22	13	18	25
Зерновой состав – остаток на сетке, %, не более:						
№ 02	1	1	1	–	–	–
№ 016	–	–	–	40	40	40
№ 0071	10	10	10	–	–	–
Влажность, %, не более	1	1	1	1	1	1

Скрытокристаллический графит получают путем размола графитовых руд. Основу его составляет разупорядоченная структура мелкокристаллического углерода. Плотность графита 2100...2250 кг/м³.

Кристаллический графит имеет явно выраженную кристаллическую структуру. Его получают из природных руд и доменных скрапов. Плотность графита 2100...2300 кг/м³.

Физико-химические свойства графитов должны соответствовать данным табл. 6.4.

Для приготовления покрытий следует использовать графиты с низким содержанием золы, в частности скрытокристаллический графит марок ГЛС-1, ГЛС-2 и кристаллический марок ГЛ-1, ГЛ-2.

По сравнению с кристаллическим скрытокристаллический графит обеспечивает получение покрытий с лучшими технологическими свойствами. В то же время первый обладает меньшей реакционной способностью при нагревании – его деструкция, вызванная горением углерода и сопровождающаяся потерей массы, завершается при более высокой температуре (рис. 6.8). С целью расширения температурного интервала окисления наполнителя в покрытиях иногда используют одновременно обе разновидности графитов.

Шунгит – природный материал, содержащий углерод. В покрытиях следует использовать шунгит на силикатной основе с содержанием углерода 20...35 %, выпускаемый по ТУ 2169-001-57753937-2002. Усредненный химический состав указанного шунгита следующий, мас. доля, %:

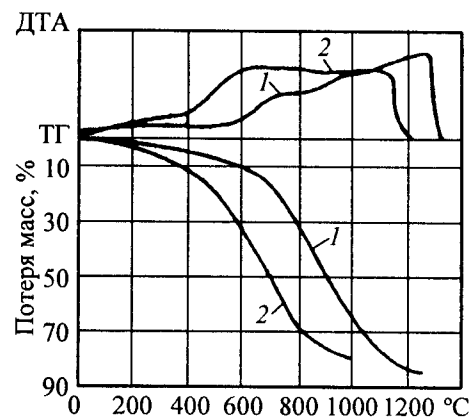


Рис. 6.8. Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализ графитов:

1 – кристаллический графит; 2 – скрытокристаллический графит.

SiO_2 – 57,5; Al_2O_3 – 3,9; TiO_2 – 0,2; $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ – 2,4; CaO – 0,2; MgO – 1,1; Na_2O – 0,2; K_2O – 1,5; C – 28. Плотность шунгита составляет 2350...2400 кг/м³.

Противопригарные свойства этого материала, несмотря на относительно малое содержание углерода, обусловлены способностью шунгитового углерода равномерно распределяться по поверхности силикатных зерен с образованием оболочек, препятствующих взаимодействию расплава с силикатной основой.

Шунгит рекомендуется применять в сочетании с графитом.

Циркон – минерал класса силикатов ($\text{Zr}[\text{SiO}_4]$). Его плотность составляет 4500...4700 кг/м³. В составах покрытий применяют порошкообразный цирконовый концентрат марок КЦП и КЦПТ, получаемый путем помолы обогащенных цирконовых песков. Марка КЦПТ имеет более высокую дисперсность, чем КЦП (удельная поверхность первого – до 4500 см²/г, а второго – до 6500 см²/г).

Цирконовый концентрат обладает высокой огнеупорностью ($t_{\text{пл}} \approx 2600$ °С), имеет низкий коэффициент линейного расширения ($\lambda = 5,1 \cdot 10^{-6}$ °С⁻¹), хорошую теплопроводность. Преимуществом материала является его химическая инертность.

По физико-химическим свойствам концентрат должен соответствовать нормам, указанным в табл. 6.5.

6.5. Физико-химические свойства цирконового концентрата (ТУ У-14-10-015-98)

Показатель	Марка	
	КЦП	КЦПТ
Содержание веществ, %:		
сумма оксидов циркония (ZrO_2) и гафния (HfO_2), не менее	65,0	60,0
оксида железа (Fe_2O_3), не более	0,09	Не нормируется
оксида титана (TiO_2), не более	0,3	То же
оксида алюминия (Al_2O_3), не более	1,8	»
торий и уран (суммарно), экв. % тория, менее	0,1	0,1
Остаток на сетке, %, не более:		
№ 0315	Отсутствует	Не нормируется
№ 0063	3,0	То же
Влажность, %, не более	0,5	0,5

Высокая теплопроводность циркона способствует ускорению охлаждения металла и кристаллизации отливок.

Дистен-силлиманит – относится к природным алюмосиликатам с общей формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Плотность материала 3200...3500 кг/м³. В покрытиях используют дистен-силлиманитовый концентрат марки КДСП, получаемый при переработке циркона и рутила. При 1500...1700 °С дистен-силлиманит переходит в муллит с огнеупорностью 1810 °С. По физико-химическим свойствам концентрат должен соответствовать нормам, указанным в табл. 6.6.

Наряду с дистен-силлиманитом к огнеупорным алюмосиликатным минералам относят также кианит (дистен) и андалузит, известные как эффективные противопригарные материалы. Указанные минералы различаются в основном кристаллографическим строением частиц и формой зерен. Применение кианита и андалузита в покрытиях не нашло распространения из-за отсутствия их промышленного производства в виде порошкообразных продуктов.

6.6. Физико-химические свойства дистен-силлиманитового концентрата (ТУ У14-10-017-98)

Показатель	Марка КДСП
Содержание веществ, %:	
оксида алюминия (Al ₂ O ₃), не менее	57,0
оксида железа (Fe ₂ O ₃), не более	0,8
оксида кальция (CaO), не более	0,2
оксида магния (MgO), не более	0,4
оксида титана (TiO ₂), не более	2,0
Остаток на сетке № 005, %, не более	3,0
Влажность, %, не более	0,5

Электрокорунд представляет собой глинозем α -модификации (α -Al₂O₃), получаемый путем плавления бокситов (нормальный электрокорунд) или технического глинозема (белый электрокорунд). Его огнеупорность 2050 °С, плотность 3800...4000 кг/м³, коэффициент линейного расширения $\lambda = 8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Электрокорунд является эффективным противопригарным материалом. Однако вследствие дефицитности и высокой стоимости товарный продукт не нашел распространения в составах покрытий. В литейном производстве используют электрокорундовый порошок марки ПЭЛ-1, получаемый из шламов – отходов производства шлифзерна и шлифпорошка. По физико-механическим свойствам ПЭЛ-1 должен соответствовать нормам, указанным в табл. 6.7.

6.7 Физико-химические свойства электрокорундового порошка марки ПЭЛ-1 (ТУ 2-043-992-85)

Показатель	Норма
Содержание веществ, %:	
оксида алюминия (Al ₂ O ₃), не менее	85,0
оксида железа (Fe ₂ O ₃), не более	2,7
Остаток на сетке, %, не более:	
№ 016	0,5
№ 01	4,0
Влажность, %, не более	1,0

6.8. Физико-химические свойства пылевидного кварца (ГОСТ 9077-82)

Показатель	Марка	
	А	Б
Содержание веществ, %:		
оксида кремния SiO ₂ , %, не менее	98,0	98,0
металлического железа Fe _{мет} , %, не более	0,05	0,25
оксида железа Fe ₂ O ₃ , %, не более	0,05	0,15
оксида алюминия Al ₂ O ₃ , %, не более	0,5	1,0
оксида кальция CaO, %, не более	0,05	0,15
Потери при прокаливании, %	0,1...0,15	0,1...0,2
Остаток на сетке, %:		
№ 016, не более	1,0	1,0
№ 010, не более	2,5	2,5
№ 0063, не более	10,0	10,0
Проходит через сетку № 005, не менее	85,0	82,0
Влажность, %, не более	2,0	2,0

Пылевидный кварц получают при помолу кварцевого песка (обычно в шаровой мельнице). Его плотность 2700 кг/м³, температура плавления 1713 °С. При температуре 575 °С претерпевает полиморфные превращения (β -кварц \rightarrow α -кварц), сопровождающиеся резким увеличением объема.

Пылевидный (молотый) кварц выпускают в соответствии с требованиями, приведенными в табл. 6.8.

Тальк – магниезильный силикат (3MgO·4SiO₂·H₂O). Он характеризуется чешуйчатым (пластинчатым) строением частиц. Его плотность около 2700 кг/м³, огнеупорность 1200 °С.

В покрытиях в основном применяют тальк марок ТМК-28 и ТМК-27. Свойства талька должны соответствовать нормам, указанным в табл. 6.9.

6.9. Физико-химические свойства талька (ГОСТ 21234-75)

Показатель	Марка	
	ТМК-28	ТМК-27
Содержание веществ, %:		
оксида магния (MgO), не менее	28	27
железа (в пересчете на Fe ₂ O ₃), не более	5	6
оксида кальция (CaO), не более	0,5	0,8
Потеря массы при прокаливании, %, не более	6	7
Остаток на сетке № 014, %, не более	2	2
Влажность, %, не более	1	1

Наряду с указанным можно применять тальк марки ТП (ГОСТ 21235-75), который выпускают двух разновидностей: тонкомолотый и среднемолотый. В покрытиях следует использовать среднемолотый тальк со следующими свойствами:

потеря массы при прокаливании, %, не более	8
остаток на сетке № 009, %, не более	2
влажность, %, не более	1

Хромистый железняк, хромит, хромомagnesит, магнезит применяют в составах покрытий и паст при изготовлении крупных, массивных стальных отливок.

Эти материалы в виде порошка необходимой дисперсности промышленностью не выпускает, и для использования в качестве наполнителя их размалывают в условиях потребителя.

Хромистый железняк представляет собой горную породу, включающую хромшпинелиды переменного состава. Плотность 4100...4300 кг/м³. Примеси пустой породы снижают температуру плавления и ухудшают противопригарные свойства материала.

Хромит – хромшпинелид, не содержащий примеси магния и алюминия. Чистый хромит (FeCr₂O₄) имеет температуру плавления 2180 °С.

Необходимо иметь в виду, что в смеси с кварцем он дает пригар, поэтому покрытия на его основе следует наносить на формы распылением, во избежание смешивания создаваемого защитного слоя с формовочной смесью.

Хромомagnesит (MgCr₂O₄) – огнеупорный материал с температурой плавления 2000 °С. Его плотность составляет 4300 кг/м³. В покрытиях обычно применяют отходы печной футеровки, которые размалывают до порошкообразного состояния.

Магнезит (металлургический) получают путем обжига природного магнезита. Он состоит преимущественно из периклаза (MgO) и имеет температуру плавления 2800 °С. Плотность магнезита 3580 кг/м³.

Примеси кремнезема значительно снижают огнеупорность хромомagnesита и магнезита. В присутствии кремнезема при температуре 1300...1400 °С некоторые составляющие хромомagnesита образуют жидкую фазу.

Комбинированные наполнители. Практикуется применение комбинированных наполнителей комплексного действия, включающих материалы разной природы. Например, при изготовлении чугунных отливок для борьбы с пригаром в тепловых узлах форм иногда необходимо использовать покрытия на основе огнеупорных оксидов, в частности цирконового концентрата или электрокорунда. Однако такие покрытия образуют на поверхности отливок шероховатый неметаллический слой, который не удаляется полностью даже при дробеметной очистке. Формирование такого слоя объясняется смачиваемостью частиц наполнителя жидким металлом. В этом случае в покрытия вводят 10...50 % (от массы наполнителя) скрытокристаллического графита, что обеспечивает уменьшение смачиваемости защитного слоя расплавом и создание в форме восстановительной атмосферы.

Кроме того, при производстве отливок из чугуна получил распространение наполнитель, состоящий из графита и пылевидного кварца. Покрытия на основе таких композиций обладают более высокой трещиностойкостью в сравнении с традиционными составами, включающими лишь графит. Это связано с повышением химического сродства защитного слоя с кварцевой основой формы и уменьшением разницы значений термической деформации покрытия и подложки. Для средних и крупных отливок содержание пылевидного кварца не должно превышать 40 % массы графита: большее его количество приводит к ухудшению

качества отливок. По данным НИИЛИТМАШ, для массивных отливок эффективным является комбинированный наполнитель, включающий, % (мас.): 60 скрытокристаллического графита, 10 кристаллического графита и 30 пылевидного кварца.

При изготовлении отливок из цветных сплавов в тальковые покрытия вводят графит, что обеспечивает уменьшение шероховатости и улучшение товарного вида литых изделий.

Наряду с рассмотренными комбинациями наполнителей практикуется использование этих материалов в сочетании с добавками разного назначения, способными повысить эффективность покрытий.

Например, в дополнении к графиту вводят вещества, которые в результате термодеструкции при температуре 600...1000 °С образуют так называемый "блестящий" (пиролитический) углерод. Этот углерод, осаждающийся из газовой фазы на стенках формы, создает слой, который не смачивается жидким чугуном. Чем больше выход "блестящего" углерода, тем выше противопригарные свойства вещества. Примером такого материала служит полистирол, эффект применения которого наблюдается при его содержании в количестве 5...7 % (от массы графита). Ниже приведены сравнительные данные выхода "блестящего" углерода при деструкции некоторых веществ, %:

графит скрытокристаллический	9...10
графит кристаллический	11...12
полистирол	50...52
поливинилацетатная эмульсия (в пересчете на сухое вещество)	28...32
древесный пек	6...7

Однако, несмотря на преимущества материалов, образующих пирроуглерод, необходимые противопригарные свойства в большинстве своем достигаются с меньшими затратами при использовании графита без указанных веществ.

Иногда в комбинации с графитом применяют добавки с низкой температурой деструкции для ускорения образования в форме восстановительной атмосферы, например, до 10 % (от массы графита) древесного пека.

В табл. 6.10 приведена область применения рассмотренных наполнителей в составах покрытий.

6.10. Рекомендуемая область применения наиболее распространенных противопригарных наполнителей

Наполнитель	Сплав изготавливаемой отливки					
	Чугун	Сталь			Медные сплавы	Алюминиевые сплавы
		Углеродистая	Марганцовистая	Хромоникелевая		
Графит (скрытокристаллический и кристаллический)	+	-	-	-	+ ^{*2}	+ ^{*2}
Шунгит	+	-	-	-	-	-
Цирконовый концентрат	+ ^{*1}	+	+	+	-	-
Дистен-силлиманитовый концентрат	+ ^{*1}	+	+ ^{*3}	+ ^{*3}	-	-
Электрокорунд	+ ^{*1}	+	+	+	-	-
Пылевидный кварц	+ ^{*1}	+ ^{*4}	-	-	-	-
Хромистый железняк (хромит)	-	+	+	+	-	-
Хромомагнетит	-	-	+	+	-	-
Тальк	+ ^{*1}	-	-	-	+	+

^{*1} – в сочетании с графитом;

^{*2} – преимущественно в сочетании с тальком;

^{*3} – мелкие и средние отливки;

^{*4} – мелкие отливки.

6.3.2. Связующие

Связующие (пленкообразователи) являются важнейшим компонентом покрытий, от правильного выбора которых во многом зависит способность создаваемого защитного слоя сохранять сплошность и прочность сцепления с подложкой.

Связующие должны растворяться в используемом растворителе и формировать пленки по заданному режиму отверждения.

Под пленкообразованием понимают процесс перехода материала из жидкого или вязкотекучего состояния в твердое с образованием слоя, обладающего адгезией к подложке.

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.).

Наибольшее распространение получили органические связующие, которые обеспечивают создание прочных эластичных пленок. Общим недостатком таких связующих является их низкая термостойкость. Например, декстрин и лигносульфонаты технические при температуре 400 °С практически полностью теряют способность связывать частицы наполнителя и удерживать их на подложке. Поэтому покрытия на основе указанных материалов не всегда обеспечивают защиту от пригара, особенно при изготовлении массивных отливок. В таких случаях следует использовать неорганические и органоминеральные пленкообразующие вещества.

В водных покрытиях в качестве неорганического связующего преимущественно применяют натриево жидкое стекло. Однако, обладая ценными свойствами (невысокой стоимостью, доступностью, практической безвредностью), оно имеет недостаток – создаваемые им пленки при отверждении склонны к растрескиванию. В связи с этим его надо вводить в сочетании с органическими связующими. С жидким стеклом готовят водоразводимые теплового отверждения и самотвердеющие покрытия. Для ускорения отверждения следует использовать высокомолекулярное жидкое стекло (с силикатным модулем 2,7...3,0).

Из органоминеральных пленкообразующих веществ известны кремнийорганические смолы, например, К-9, КМ-9К. Эти связующие обладают свойствами органических и неорганических материалов и обеспечивают эластичность образующихся связей, сохраняющуюся в широком интервале температур. Указанные вещества применяют в составах самовысыхающих покрытий.

Характеристики некоторых связующих приведены в табл. 6.11.

6.11. Связующие для покрытий

Наименование (ГОСТ или ТУ)	Характеристика связующего	Некоторые свойства	Транспортная тара	Срок хранения, мес.	Область применения	Примечания
Декстрин (ГОСТ 6034-74)	Продукт термической обработки крахмала в присутствии катализатора	Порошок белого, палевого или желтого цвета. Влажность – не более 5 %	Мешки	12	Водные покрытия	Обладает суспензирующими свойствами Обладает суспензирующими свойствами Обладает свойствами ПАВ (улучшает смачиваемость наполнителя, служит понизителем вязкости и др.)
Карбоксиметилцеллюлоза (ТУ 6-55-221-1453-96)	Натриевая соль целлюлозогликолевой кислоты (продукт переработки целлюлозы)	Волокнистый или порошкообразный материал от белого до кремового цвета. Мас. доля воды – не более 12 %. Растворимость в воде – 98 %	Мешки	12		
Лигносульфонаты технические, жидкие и порошкообразные (ТУ 54-028-00279580-97)	Смесь солей лигносульфоновых кислот (продукт переработки целлюлозы)	Жидкие. Темно-коричневого цвета. Мас. доля сухих веществ – не менее 50%. Водородный показатель (рН) – не менее 4,5. Плотность – не менее 1280 кг/м ³ Порошкообразные. Порошок от светло-желтого до коричневого цвета. Мас. доля сухих веществ – не менее 92 %. Водородный показатель (рН) – не менее 4,6.	Бочки	12		

Продолжение табл. 6.11

Наименование (ГОСТ или ТУ)	Характеристика связующего	Некоторые свойства	Транспортная тара	Срок хранения, мес.	Область применения	Примечания
Дисперсия поливинилацетатная – ПВА (ГОСТ 18992–80)	Продукт полимеризации винилацетата в водной среде	Вязкая жидкость белого цвета. Мас. доля сухих веществ – 50...53 %	Бочки, фляги	6	Водные покрытия	Обладает суспензирующими свойствами
Натрия триполифосфат (ГОСТ 13493–86)	Продукт переработки термической ортофосфорной кислоты	Порошок белого цвета. Водородный показатель (рН) – 9,7...9,8	Мешки	Не ограничен		–
Натриевое жидкое стекло (ГОСТ 13078–81)	Водный раствор силикатов натрия	Вязкая жидкость желтого или серого цвета. Плотность – 1300...1500 кг/м ³ . Силикатный модуль – 2,5...3,0	Бочки, бидоны	12	Водоразводимые, в том числе самодурляющие покрытия	–

Продолжение табл. 6.11

Наименование (ГОСТ или ТУ)	Характеристика связующего	Некоторые свойства	Транспортная тара	Срок хранения, мес.	Область применения	Примечания
Алюмохромосфатное связующее – АХФС (ТУ 6-18-166–83)	Водный раствор кислотных фосфорнокислых солей алюминия и хрома (трехвалентного)	Вязкая жидкость темного цвета. Потери при прокаливании – 47...55 %. Плотность 1600...1750 кг/м ³ . Водородный показатель (рН) – менее 1	Бочки, барабаны (с полиэтиленовыми вкладышами)	Не ограничен	Самодурляющие покрытия	–
Поливинилбутираль – ПВБ (ГОСТ 9439–85)	Продукт взаимодействия поливинилового спирта и масляного альдегида	Порошок белого цвета. Влажность – не более 3 %	Мешки	12		Обладает суспензирующими свойствами
Смоли фенолоформальдегидные марок: СФ-011Л (ТУ 6-05-1370–90), СФ-015 (ТУ 2221-080-05015227–02)	Продукт поликонденсации фенолов (или их фракций) и формальдегида	Порошок или крошка от светлого-желтого до темнокоричневого цвета. Мас. доля свободного фенола (не более): марка СФ-011 – 5 %, марка СФ-015 – 4 %	Бочки, мешки, контейнеры	6	Самовысыхающие покрытия	–

Наименование (ГОСТ или ТУ)	Характеристика связующего	Некоторые свойства	Транспортная тара	Срок хранения, мес.	Область применения	Примечания
Лак кремнийорганический КО-0,75 (ТУ 2311-46205763441-04)	Раствор полиметилфенилсилоксановой смолы, модифицированной пентафталевым лаком в органическом растворителе (толуол, ксилол, сольвент-нафта)	Прозрачная жидкость от светло-желтого до коричневого цвета. Мас. доля нелетучих веществ, % – 34,0...40,0. Кислотное число, мг КОН/г продукта, – не более	Бочки	6	Самовысыхающие покрытия	Обладает гидрофобизирующими свойствами
Лак: Форлак-4А, Форлак-5А (ТУ 4191-003-00224656-00)	Раствор полимера с технологическими добавками в растворителе АПК	Светло-серая жидкость. Мас. доля сухого остатка: Форлак-4А – 4 %, Форлак-5А – 5 %. Вязкость условная (по ВЗ-246, сопло 2 мм): Форлак-4А – 65...75 с, Форлак-5А – 76...85 с. Время высыхания – 40...45 мин	Бочки	6	Самовысыхающие покрытия	Обладает суспензирующими свойствами

6.3.3. Суспензирующие вещества

Для предотвращения быстрого расслаивания суспензий и образования трудноразмешиваемых осадков в составы покрытий вводят суспензирующий компонент, обеспечивающий кинетическую и агрегативную устойчивость наполнителя. Обычно с этой целью используют набухающие материалы.

В водных суспензиях эффективной суспензирующей добавкой является бентонитовая глина – бентонит (ГОСТ 28177-89). Основной породообразующий минерал бентонита – монтмориллонит. В покрытиях следует использовать натриевый бентонит с коллоидальностью не менее 80 % (коллоидальность контролируют по ГОСТ 28177-89). При этом необходимо иметь в виду, что устойчивость бентонитовой суспензии в значительной степени зависит от водородного показателя (рН среды), о чем свидетельствуют приведенные ниже примеры состояния глинистых дисперсий:

Значения рН среды	Состояние бентонитовой суспензии через 24 ч
7,0	Однородный гель
4,8	Расслоение
3,9	Частичная коагуляция
2,0	Полная коагуляция

Наряду с суспензирующими свойствами бентонит оказывает упрочняющее действие при высокотемпературном нагреве.

Бентонит следует вводить в количестве 2...4 %. Больше его содержание может привести к растрескиванию слоя покрытия при тепловой сушке.

Некоторые связующие материалы, являющиеся высокополимерами, обладают суспензирующими свойствами (см. табл. 6.11), и при их использовании отсутствует необходимость добавлять стабилизирующий компонент.

За рубежом в качестве суспензирующего компонента самовысыхающих покрытий широко практикуется применение гидрофобного бентонита (бентона). Этот материал представляет собой специально обработанный бентонит, в котором ионы натрия замещены органическими группами, в результате чего получаемый продукт набухает в органическом растворителе.

6.3.4. Растворители

Растворители – низкокипящие, летучие жидкости, используемые в составах самовысыхающих покрытий. Они должны отвечать химико-технологическим и экологическим требованиям, а именно: иметь хорошую растворяющую способность, оптимальную скорость испарения и минимальную токсичность. Если растворитель не удовлетворяет этим требованиям, используют комбинированные растворители – смеси разной природы летучих веществ.

Важнейшим технологическим показателем растворителей является скорость испарения. Ее определяют, фиксируя время испарения 1 см³ летучей жидкости, помещенной на вогнутую поверхность "часового" стекла диаметром 90...100 мм. Испытания проводят при температуре 18...20 °С.

В табл. 6.12 приведены свойства некоторых растворителей, применяемых в литейном производстве.

Быстрота растворения связующего определяется скоростью диффузии (проникновения) растворителя в вещество. В ряде случаев этот процесс происходит очень медленно, и для получения однородного раствора необходимо длительное время (до 24 ч). Активность растворителей по отношению к конкретному связующему оценивают путем осаждения растворенного в них пленкообразователя. Для этого в растворы вводят фиксируемые количества разбавителя, не растворяющего данное связующее. Растворитель, к которому можно добавить больше разбавителя, считают наиболее активным, то есть обладающим лучшей растворяющей способностью. В табл. 6.13 приведена растворимость некоторых связующих.

Наибольшее распространение получил комбинированный растворитель АПК, состав и некоторые свойства которого приведены в табл. 6.12. Он обладает хорошей растворяющей способностью, а его компоненты имеют неплохие санитарно-гигиенические показатели.

Растворители – физиологически активные вещества и в различной степени оказывают вредное влияние на организм человека. Наименее токсичным из приведенных в табл. 6.12 растворителей является этиловый спирт (ПДК_{р,з} = 1000 мг/м³).

Кроме того, при работе с растворителями необходимо иметь в виду, что они представляют собой горючие, легковоспламеняющиеся жидкости. Ацетон и бензин обладают повышенной опасностью, и их обычно используют в составах комбинированных растворителей. Для обеспечения безопасных условий работы необходимо соблюдение установленных

6.12. Свойства растворителей

Наименование (ГОСТ или ТУ)	Плотность при 20 °С, кг/м ³	ПДК _{р,з} , мг/м ³	Класс опасности	Температура кипения, °С	Скорость испарения, мин	Состав комбинированного растворителя, мас. доля, %
Спирт этиловый (ГОСТ 18300–87)	790...800	1000	4	78...78,3	71	–
Спирт изопропиловый (ГОСТ 9805–84)	814...819	10	3	81...84	78	–
Ацетон (ГОСТ 2768–84)	730	200	4	55...56	14	–
Нефрас – бензин-растворитель (ТУ 38.401-67-108–92)	730	300	4	88...110	31	–
Комбинированные растворители						
Растворитель 646 (ГОСТ 18188–72)	820...845	–	–	–	180	Бутилацетат – 10; этилцелозольва – 8; ацетон – 7; спирт бутиловый – 15; спирт этиловый – 10; толуол – 50
Растворитель антипригарных красок – АПК (ТУ 2-043-677–78)	750	–	–	–	70	Спирт этиловый – 66; ацетон – 22; бензин-растворитель – 12

Примечание. ПДК_{р,з} бутилацетата, этилцелозольва, спирта бутилового, толуола, входящих в состав растворителя 646, соответственно 200, 10, 10 и 50 мг/м³.

6.13. Растворимость связующих

Связующее	Растворители			
	Спирт	Ацетон	Растворитель 646	Растворитель АПК
Поливинилбутираль	+	+	+	+
Фенолформальдегидные смолы	+	+	-	+
Кремнийорганические смолы	-	+	+	-

правил обращения с огнеопасными и взрывоопасными веществами. В табл. 6.14 приведены данные о горючести и пожароопасности наиболее распространенных растворителей.

За рубежом в качестве растворителя самовысыхающих покрытий в основном используют изопропиловый спирт.

6.14. Характеристики горючести и пожароопасности некоторых растворителей

Наименование компонентов	Температура вспышки, °С	Температура самовоспламенения, °С	Предел взрываемости в воздухе, %	
			нижний	верхний
Спирт этиловый	13	404	3,6	19,0
Ацетон	-18	465	2,2	13,0
Бензин-растворитель	-17	270	1,1	5,4

6.3.5. Технологические добавки

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) вводят для улучшения смачиваемости наполнителя и материала формы жидкой фазой покрытия, что способствует получению однородных суспензий с необходимой седиментационной устойчивостью и обеспечивает увеличение проникающей способности покрытия в смесь. Кроме того, некоторые из этих веществ используют в качестве понизителей вязкости систем.

Свойства ПАВ обусловлены асимметричной (дифильной) структурой их молекул, содержащих наряду с одной или несколькими полярными группами неполярные углеводородные радикалы. В основе действия ПАВ лежат процессы адсорбции этих молекул на границе жидкой и твердой фаз с изменением свойств последней. Так, например, с помощью ПАВ поверхность наполнителей, плохо смачиваемых водой, можно сделать гидрофильной.

В табл. 6.15 на примере водного покрытия на основе комбинированного наполнителя, включающего пылевидный кварц и графит, показано изменение краевого угла смачивания (θ) песчано-смоляной смеси от содержания некоторых ПАВ, а на рис. 6.9 – изменение степени смачивания ($\cos \theta$) и толщины проникшего слоя ($\delta_{пр}$) указанного покрытия при различном количестве моющего средства "Прогресс".

6.15. Влияние ПАВ на изменение краевого угла смачивания (при отсутствии ПАВ $\theta = 84$)

Класс и наименование ПАВ	θ при содержании ПАВ, %								
	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
<i>Анионные:</i>									
моющее средство "Прогресс"	69,0	48,5	27,0	22,0	20,0	Пена	-	-	-
сульфонол	72,5	63,5	42,0	26,0	Пена	-	-	-	-
<i>Катионные:</i>									
катапин	75,0	69,5	58,0	55,0	47,5	35,0	32,5	29,5	29,0
алкамон ДС	82,0	78,0	77,5	72,5	68,0	66,5	65,0	52,5	47,0
<i>Неионогенные:</i>									
ОП-10	64,0	33,5	Пена	-	-	-	-	-	-
ОП-7	66,5	38,5		-	-	-	-	-	-

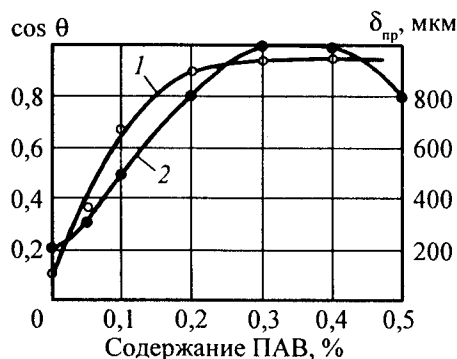


Рис. 6.9. Изменение степени смачивания ($\cos \theta$) и толщины проникшего слоя ($\delta_{пр}$) при различном содержании ПАВ (моющего средства "Прогресс"): 1 – изменение $\cos \theta$; 2 – изменение $\delta_{пр}$

В водных покрытиях обычно используют наиболее доступные анионные ПАВ: сульфолон (ТУ 6-01-1043-86), моющее средство "Прогресс" (ТУ 38-10-719-92), технические лигносульфонаты (см. табл. 6.11).

При введении ПАВ необходимо соблюдать дозировку, поскольку избыток этих веществ приводит к образованию устойчивой пены, ухудшающей технологические свойства покрытий, прежде всего кроющую способность. Например, наблюдающееся на рис. 6.9 уменьшение толщины проникшего слоя при содержании моющего средства "Прогресс" более 0,4 % объясняется формированием пены с таким количеством ПАВ (см. табл. 6.15), которая затрудняет фильтрацию покрытия в смесь. В случае появления пены для ее ликвидации в суспензию следует добавить 0,5...2,0 % изопропилового спирта или 0,05...0,5 % кремнийорганического пеногасителя.

Антисептики вводят в некоторые покрытия для предупреждения микробиологических процессов. Указанные вещества необходимы при изготовлении суспензий, содержащих декстрины, карбоксиметилцеллюлозу и другие материалы, растворы которых при хранении подвержены микробиологическому воздействию, что может привести к потере их связующей способности.

В качестве антисептика получил распространение формалин (40 %-ный раствор формальдегида), который вводят в количестве 0,02...0,05 %. Од-

нако в летнее время действие этой добавки при таком содержании недостаточно. В то же время повышение эффективности формалина путем увеличения его концентрации недопустимо вследствие его токсичности.

Хорошая консервация покрытий обеспечивается при введении 0,15... 0,2 % сернокислой меди (медного купороса) или 0,5...1,0 % борной кислоты.

Необходимо обратить внимание на то, что антисептики являются профилактическим (предупреждающим) средством, и они не обеспечивают должного эффекта при введении в покрытие, в котором уже начались микробиологические процессы.

6.4. СОСТАВЫ ПОКРЫТИЙ

При выборе состава покрытия прежде всего руководствуются видом сплава и массой изготавливаемых отливок, особенностями формовочных или стержневых смесей. Определение варианта покрытия по способу отверждения и технологии его нанесения осуществляют с учетом организационно-технических возможностей и санитарно-гигиенических условий литейных цехов.

Например, водные противопопригарные композиции наиболее эффективны в сочетании со смесями, отверждаемыми путем термообработки. Однако они получили широкое распространение при использовании различных типов ХТС, что связано либо с трудностями организации работ с самовысыхающими составами, либо с необходимостью дополнительного упрочнения смесей, которое происходит в процессе сушки покрытий.

Оптимальные варианты покрытий следует устанавливать исходя из наиболее очевидных предпосылок и опытным путем.

В частности, сплав изготавливаемых отливок обуславливает выбор огнеупорного наполнителя, а их масса – связующей системы. Чем крупнее отливка и толще ее стенки, тем большую значимость имеют высокотемпературные свойства покрытий.

На песчано-смоляных стержнях и формах должен создаваться защитный слой, который обеспечивает упрочнение и уменьшение термической деформации поверхности.

В случае использования неуплотняемых жидкостекольных смесей (ЖСС) необходимо, чтобы покрытия обладали хорошей проникающей способностью и в достаточной степени сокращали пористость поверхностного слоя.

Для стержней со слабо развитыми знаками, выполняющими внутренние полости отливок, следует использовать покрытия с низкой газотворной способностью.

В условиях массового производства при изготовлении ответственных литых изделий (например, блок цилиндров) практикуется окраска стержней окунанием. В этом случае применяют покрытия, реологические свойства которых обеспечивают получение равномерного по толщине защитного слоя.

Сырые формы обычно окрашивают растворами связующих с малым содержанием наполнителя, поскольку прежде всего преследуется цель упрочнения поверхности, т.е. создания проникшего слоя.

Целесообразно применять противопригарные композиции, поставляемые потребителям централизованно специализированными предприятиями. В этом случае отсутствует необходимость создания собственного производства покрытий. В то же время при изготовлении покрытий в литейных цехах обеспечивается возможность в большей степени учитывать специфику конкретных производственных процессов.

6.4.1. Покрытия, твердеющие при тепловой сушке (водные покрытия)

Водные покрытия, поставляемые специализированными предприятиями, в основном изготавливают в виде порошкообразных композиций. В то же время некоторые выпускаемые покрытия представляют собой пастообразные продукты. Порошки и пасты содержат необходимые компоненты: наполнитель, связующее, суспензирующее вещество и технологические добавки.

Для получения готовых к употреблению покрытий эти концентраты разводят водой до требуемой согласно условиям производства плотности (вязкости).

Выпуск покрытий в виде порошкообразных композиций имеет ряд преимуществ, связанных прежде всего с их хранением и удобствами порционного разведения концентратов по мере производственной необходимости.

В табл. 6.16 представлены марки и некоторые свойства указанных покрытий, а в табл. 6.17 – рекомендуемая область их применения.

В некоторых литейных цехах для собственных нужд организуют изготовление покрытий. В табл. 6.18 и 6.19 приведены соответственно примеры составов и область применения указанных покрытий.

6.16. Водные покрытия, поставляемые централизованно

Марка	Наполнитель	Выпускная форма	Влажность концентрата, %, не более	Рекомендуемая плотность при разведении, кг/м ³	Свойства разведенного покрытия		
					Вязкость (условная), с, не более	Седиментационная устойчивость, %, не менее	Прочность на истирание, кг/мм, не менее
ГС-1М (ТУ 2.043.0224659.007-91)	Графит	Порошок	12,0	1300...1320	25	98	2,0
4,0	1380...1430		25	97	2,0		
						5,0	1460...1520
5,0	1340...1380		25	97	2,0		
						Тальк	Тальк
Тальк, графит	Тальк, графит	5,0	5,0	1340...1380	25		

Продолжение табл. 6.16

Марка	Наполнитель	Выпускная форма	Влажность конденсата, % не более	Рекомендуемая плотность при разведении, кг/м ³	Свойства разведенного покрытия		
					Вязкость (условная), с, не более	Седиментационная устойчивость, % не менее	Прочность на истирание, кг/мм, не менее
ДСК-1 (ТУ 2.043. 00224656.070-97)	Дистенсиллиманитовый концентрат	Порошок	4,0	1670...1680	25	93	1,5
			4,0	1940...1980	25	97	2,0
			2,0	1810...1910	22	97	1,5
ЦС-1 (ГОСТ 10772-78)	Цирконовый концентрат	Паста	1,5	1850...1900	25	98	2,0
КСП-1 (ТУ 2-043-504-76)	Кварц пылевидный, графит		27,0	1380...1420	15	85	1,0 (100 г)
КСТ-1 (ТУ 2.043-504-76)	Тальк		32,0	1380...1410	15	85	1,0 (100 г)

6.17. Рекомендуемая область применения централизованно поставляемых водных покрытий

Марка покрытия	Чугунные отливки			Стальные отливки			отливки из цветных сплавов
	мелкие и тонкостенные средние	средние	средние толстостенные и крупные	мелкие, средние и крупные из углеродистой стали	мелкие и тонкостенные средние из легированной стали	средние и крупные из легированной стали	
ГС-1М	++	++	++	-	-	-	+
ГКС-1М	+	++	++	-	-	-	-
КСП-1, КГС-1	++	+	-	-	-	-	-
ТС-1М	+	(+)	(+)	-	-	-	++
КСТ-1	+	(+)	-	-	-	-	++
ТГС-1М	++	+	(+)	-	-	-	++
ДСК-1	-	(+)	(+)	++	+	+	-
ЭКС-1, ЭС-1	-	(+)	(+)	++	++	+	-
ЦС-1М	-	(+)	(+)	++	++	++	-

Примечания: 1) + - возможно применение; ++ - предпочтительное использование; (+) - следует использовать в сочетании с графитом;

2) покрытия марок КСП-1, КСТ-1 и КГС-1 рекомендуется применять для окраски окупанием в условиях массового производства.

6.18. Примеры составов водных покрытий

Компоненты	Массовая доля компонентов, % в составе								
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
Графит скрытокристаллический	85,0	67,0	-	-	-	-	-	70,0	-
Графит кристаллический	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Дистен-силлимантовый концентрат	-	-	91,0	-	-	-	-	-	-
Цирконовый концентрат	-	-	-	92,0	-	-	-	-	-
Электрокорунд	-	-	-	-	91,0	-	-	-	90,0
Хромит	-	-	-	-	-	-	85,0	-	-
Тальк	-	-	-	-	-	92,0	-	-	-
Кварц пылевидный	-	24,5	-	-	-	-	-	20,0	-
Бентонит	3,5	3,5	4,0	4,5	3,5	3,5	3,5	2,0	-
Декстрин	-	1,5	1,5	1,0	1,0	1,5	-	3,0	3,0
Карбоксиметилцеллюлоза	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Лигносульфонаты технические	-	3,5	3,5	2,5	4,5	3,0	11,5	-	-
Жидкое стекло	-	-	-	-	-	-	-	5,0	7,0
Вода - до плотности (рекомендуемой), кг/м ³	1270... 1320	1300... 1400	1600... 1670	1900... 2100	1800... 2000	1350... 1400	1650... 1850	1300... 1350	1850... 1950

6.19. Рекомендуемая область применения водных покрытий согласно табл. 6.18

№ состава покрытия (см. табл. 6.18)	Чугунные отливки			Стальные отливки			Отливки из цветных сплавов
	мелкие и тонкостенные средние	средние толстостенные и крупные	средние и крупные из углеродистой стали	мелкие, средние и крупные из углеродистой стали	мелкие и тонкостенные средние из легированной стали	средние и крупные из легированной стали	
1	++	++	+	-	-	-	++
2	+	++	++	-	-	-	-
3	-	(+)	(+)	++	+	+	-
4	-	(+)	(+)	++	++	++	-
5	-	(+)	(+)	++	++	+	-
6	+	(+)	(+)	-	-	-	++
7	-	-	-	+	++	++	-
8	+	++	++	-	-	-	-
9	-	(+)	(+)	++	++	+	-

Примечание. + - возможно применение; ++ - предпочтительное использование; (+) - следует использовать в сочетании с графитом.

6.4.2. Самовысыхающие покрытия

Самовысыхающие покрытия, изготавливаемые централизованно, выпускают в виде готовых к употреблению суспензий с разными противопригарными наполнителями. В табл. 6.20 приведены марки и технические параметры указанных покрытий.

6.20. Самовысыхающие покрытия, поставляемые централизованно (ТУ 4191-004-00224656-00)

Параметры	Марка покрытия		
	ПГС-1А	ПДС-1А	ПТС-1А
Вязкость (условная), с, при плотности, кг/м ³ : 1050...1100 1280...1320 1220...1250	22...26 — —	— 28...32 —	— — 26...30
Седиментационная устойчивость, %, не менее	96	94	96
Время высыхания, мин, не более	60	60	60
Прочность слоя покрытия на истирание, кг/мм, не менее	2,5	2,5	2,5
Наполнитель	Графит	Дистен-силлиманитовый концентрат	Тальк
Рекомендуемая область применения	Чугунные отливки, отливки из цветных сплавов	Стальные отливки	Отливки из цветных сплавов, чугунные отливки

6.21. Примеры составов самовысыхающих покрытий

Компоненты	Массовая доля компонентов, %, в составе			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Графит скрытокристаллический	45,0	—	—	—
Дистен-силлиманитовый концентрат	—	52,0	—	—
Цирконовый концентрат	—	—	58,0	—
Тальк	—	—	—	42,0
Поливинилбутираль	2,5	2,0	1,5	2,5
Растворитель АПК или этиловый спирт	52,5	46,0	40,5	55,5
Плотность покрытия, кг/м ³	1100...1200	1350...1450	1750...1850	1080...1150
Рекомендуемая область применения	Чугунные отливки, отливки из цветных сплавов	Стальные отливки	Отливки из цветных сплавов, чугунные отливки	

При изготовлении самовысыхающих покрытий в литейных цехах наибольшее распространение получили составы на основе поливинилбутирала. В табл. 6.21 приведены варианты указанных покрытий.

Для повышения термостойкости покрытий с поливинилбутиралю практикуется введение в их составы 2...5 % (по массе) кремнийорганической смолы (например, смолы К-9).

6.4.3. Самоотвердеющие водные покрытия

Самоотвердеющие водоразводимые покрытия имеют ограниченное применение, поскольку данные системы нестабильного отверждения. Кроме того, они создают угрозу образования в отливках газовых дефектов. Указанные недостатки связаны со спецификой формирования проч-

6.22. Примеры составов самотвердеющих покрытий

Компоненты и некоторые показатели	Массовая доля компонентов, %, и значения показателей в составе		
	№ 1	№ 2	№ 3
Графит скрытокристаллический	33,0	—	—
Дистен-силлиманитовый концентрат	—	74,0	44,0
Кварц пылевидный	45,0	—	—
Алюмохромофосфатное связующее (АХФС)	21,4	25,4	—
Жидкое стекло	—	—	48,0
Сульфол	0,6	0,6	—
Нейтрализованная ортофосфорная кислота (рН > 5)	—	—	8,0
Вода – до плотности (рекомендуемой), кг/м ³	1460...1470	2200...2300	2100...2250
Живучесть суспензии, ч	> 12	> 12	7...8
Длительность отверждения (при 18...20 °С), ч	2,0...2,5	1,5...2,0	0,5...1,0

ности защитного слоя, сопровождающейся гидратацией, в результате которой вода частично остается в слое (преимущественно в связанном виде).

Однако, несмотря на указанные недостатки, в определенных условиях самотвердеющие покрытия обеспечивают необходимый эффект. Такими условиями являются прежде всего хорошая вентиляция окрашенных форм (стержней) при их выстаивании, высокая газопроницаемость и низкая газотворная способность смесей.

В табл. 6.22 приведены некоторые составы самотвердеющих покрытий.

Живучесть самотвердеющего покрытия оценивают по изменению условной вязкости приготовленной суспензии с течением времени.

6.4.4. Пасты, припылы

Пасты (натирки) применяют при изготовлении форм и стержней, изготавливаемых по-сухому или из ХТС. Их обычно наносят вручную на поверхность несложной конфигурации, подвергающуюся в наибольшей степени разрушающим воздействиям жидкого металла. Примеры составов паст приведены в табл. 6.23.

6.23. Примеры составов паст (натирок)

Компоненты	Массовая доля компонентов, %, в составе		
	№ 1	№ 2	№ 3
Электрокорунд	70	—	—
Цирконовый концентрат	—	69	—
Графит скрытокристаллический	—	—	31
Тальк	—	—	22
Глина огнеупорная	7	7	10
Технические лигносульфонаты (жидкие)	6	8	—
Вода	17	16	37
Рекомендуемая область применения	Стальные отливки		Чугунные отливки

Припылы (порошкообразные покрытия) обычно наносят на формы, изготавливаемые по-сырому. В качестве припыла используют кристаллический графит, цирконовый концентрат, тальк и другие противопригарные материалы.

6.5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

Свойства покрытий зависят не только от рецептуры, но и от технологии их приготовления, т.е. от качества смешения исходных материалов, что является не простым механическим распределением компонентов, а

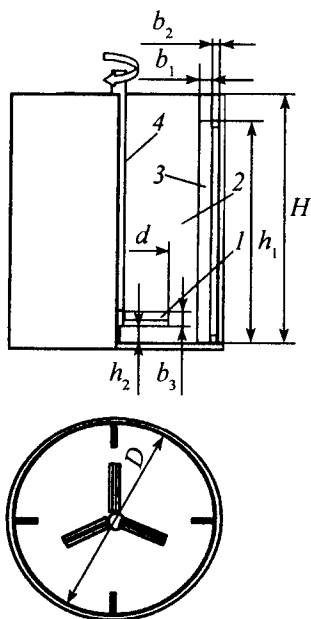


Рис. 6.10. Краскомешалка для изготовления покрытий:
1 – лопасть смесителя; 2 – реактор смесителя; 3 – отражающая перегородка; 4 – вал смесителя

представляет собой взаимосвязанные адсорбционные и механохимические процессы.

Необходимая интенсивность смешения определяется экспериментально с учетом склонности исходных материалов к агрегированию при хранении и на стадии их совмещения с жидкими веществами, в частности с растворителем, а сам процесс должен сопровождаться диспергированием, т.е. разрушением отдельных агрегатов.

Диспергирование следует осуществлять при возможно меньшем содержании растворителя (наиболее эффективно в пастообразной среде). Если покрытие содержит два компонента и более, сыпучих в исходном состоянии, то сначала следует вводить вещества, обладающие меньшей склонностью к агрегированию. Длительность перемешивания можно сократить, предварительно смешав твердые составляющие, а также подготовив композиции материалов с большим содержанием веществ, заложенных в рецептуре в малом количестве.

В литейных цехах для приготовления покрытий, а также при разведении централизованно поставляемых противопопригарных композиций обычно применяют краскомешалки, основные типы которых рассмотрены в табл. 6.24. Наилучшее качество перемешивания обеспечивают лопастные мешалки с отражающими перегородками и частотой вращения рабочего вала $100 \dots 200 \text{ мин}^{-1}$. Такие аппараты обеспечивают интенсивную циркуляцию в объеме суспензии и тем самым существенное сокращение длительности процесса приготовления покрытий. Рекомендуется использовать краскомешалку, показанную на рис. 6.10, с соотношением геометрических параметров в соответствии с табл. 6.25.

6.24. Основные типы краскомешалок и их особенности

Тип мешалки	Схема потоков в краскомешалке	Режим перемешивания	Рекомендуемая область применения
Якорная или рамная ($n = 20 \dots 60 \text{ мин}^{-1}$)		Тангенциальное течение. Перемешиваемая масса совершает преимущественно круговое движение в горизонтальной плоскости. Перемещения в вертикальном и радиальном направлениях незначительные	Перемешивание готовых покрытий при их хранении (промежуточная мешалка)
Лопастная ($n = 60 \dots 100 \text{ мин}^{-1}$)		Тангенциально-осевое течение (происходит завихрение массы с появлением воронки). Радиальные перемещения незначительны	Совмещение легко-размешиваемых (легкорастворимых) компонентов, приготовление жидкой композиции (раствора связующего и технологических добавок)
Лопастная с отражающими перегородками ($n = 100 \dots 300 \text{ мин}^{-1}$)		Радиально-осевое течение. Перемещения по всему объему	Разведение централизованно поставляемых покрытий, изготовление покрытий (совмещение жидкой композиции с наполнителем или смешение всех компонентов в установленной последовательности)

6.25. Соотношения геометрических параметров краскомешалки

Наименование геометрических параметров	Величина соотношения
Внутренний диаметр реактора / диаметр лопастной мешалки (D/d)	1,6...3,0
Внутренний диаметр реактора / ширина отражающей перегородки (D/b_1)	10,0...12,0
Диаметр лопастной мешалки / расстояние от лопастной мешалки до днища реактора (d/h_2)	1,0...6,0
Диаметр лопастной мешалки / ширина лопастей (d/b_3)	5,0...10,0
Высота реактора / внутренний диаметр реактора (H/D)	1,0...1,3
Высота реактора / высота отражающей перегородки (H/h_1)	1,2...1,4
Ширина отражающей перегородки / расстояние от отражающей перегородки до стенки реактора (b_1/b_2)	5,0...8,0
Угол наклона лопастей	30...45°

Характерным внешним признаком недостаточно хорошего перемешивания в лопастных мешалках является образование на поверхности суспензии воронки, и чем больше ее глубина, тем менее эффективно работает смеситель.

Важным показателем работы краскомешалок является потребляемая ими мощность, которая возрастает с увеличением плотности и вязкости суспензии, частоты вращения рабочего вала, диаметра лопастной мешалки (d) и угла наклона лопастей. Необходимо иметь в виду, что мощность, затрачиваемая при пуске мешалки, в 2...2,5 раза больше рабочей мощности, поэтому загрузку аппарата материалом следует вести при включенном смесителе.

Иногда применяют барботажные аппараты, в которых перемешивание обеспечивается сжатым воздухом, пропускаемым через слой суспен-

зии. Для более равномерного распределения воздуха его вводят через змеевик с отверстиями, монтируемый горизонтально на дне емкости с покрытием. Рекомендуемый диаметр отверстий 4...8 мм, поскольку отверстия меньшего диаметра легко засоряются, а большего – ухудшают перемешивание. Однако данный способ малоэффективен и приводит к насыщению суспензии пузырьками воздуха.

При разведении централизованно выпускаемых водных покрытий в лопастной мешалке сначала следует залить воду (30...60 % ее оптимального содержания), после чего отдельными порциями загрузить поставляемый концентрат (порошок или пасту). Затем массу перемешать в течение 30...60 мин, выдержать 60...90 мин, перемешать снова 30...60 мин и добавить воду до необходимой плотности.

Однородность полученной суспензии оценивают путем ее нанесения на стеклянную пластину. На пластине не должны присутствовать агрегаты, выступающие над слоем покрытия.

При изготовлении покрытий из отдельных компонентов рекомендуется сначала готовить жидкую композицию, т.е. раствор связующего, суспензирующего и других веществ, образующих истинные или коллоидные растворы. Причем рецептуру этой композиции необходимо рассчитать таким образом, чтобы содержание в ней растворителя было на 10...20 % меньше того количества, которое требуется для получения суспензии с заданной плотностью. Затем в жидкую систему вводят наполнитель, тщательно перемешивают и добавляют остальной растворитель. Эту технологию можно осуществить с использованием одной или двух краскомешалок. В первом случае обеспечивается наиболее экономичная технология, поскольку покрытия готовят путем последовательного введения компонентов в один смесительный аппарат.

Водные покрытия иногда готовят в два этапа. На первом этапе осуществляют совмещение компонентов с получением пастообразной массы. Для этого используют чашечный смеситель (бегуны). На втором этапе пасту разводят водой до необходимой плотности. Обработку компонентов в бегунах целесообразно осуществлять в такой последовательности: сначала предварительная гомогенизация (смешение) сыпучих материалов, затем введение воды, веществ, обладающих поверхностно-активными свойствами (например, ЛСТ), загрузка остальных составляющих и доведение массы до пастообразного состояния. Покрытия, изготавливаемые по данной технологии, отличаются более высоким качеством, поскольку в чашечном смесителе, наряду со сдвиговым, обеспечивается раздавливающее воздействие, а тем самым – эффективное диспергирование.

Для получения паст можно использовать и другие типы смесителей, например двухвальные смешивающие установки с Z-образными лопастями.

При получении самовысыхающих покрытий целесообразно предварительно изготавливать жидкую композицию (лак) с содержанием растворителя, позволяющим при совмещении этой композиции с соответствующим количеством наполнителя создавать суспензию необходимой плотности. Такая технология обеспечивает сокращение операций, связанных с дозированием летучих растворителей. Она получила распространение при использовании компонентов, для растворения которых требуется длительное время (несколько часов), например в случае применения поливинилбутираля.

Противопригарные пасты и натирки обычно готовят в смешивающих бегунах в той же последовательности, что и покрытия.

6.6. НАНЕСЕНИЕ И СУШКА ПОКРЫТИЙ

Нанесение противопригарных покрытий является важной технологической операцией изготовления форм (стержней), поскольку от качества создаваемого защитного слоя в значительной степени зависит качество отливок.

Традиционными методами, широко используемыми в литейных цехах, являются окраска кистью и пневматическим распылением. В условиях массового производства распространение получила технология окраски окунанием.

Водные покрытия, в том числе самотвердеющие, наносят кистью, распылением и окунанием, а самовысыхающие – обычно кистью, реже – распылением.

На формы (стержни) для тонкостенных отливок массой до 250 кг обычно наносят один слой покрытия. При производстве отливок большей массы применяют двухразовую окраску. В последнем случае для получения суммарного защитного слоя, равномерного по толщине и достаточной прочности, необходимо, чтобы покрытие первого слоя проникало в смесь, обеспечивая с ней сцепление, а покрытие второго слоя имело хорошую адгезию к ранее нанесенному и, во избежание потеков, обладало склонностью к структурообразованию. В случае двухразовой окраски с применением одного состава противопригарной композиции для нанесения первого слоя используют суспензию с более низкой плотностью, чем для второго.

Следует учитывать, что одноразовая окраска централизованно выпускаемыми покрытиями, разведенными до плотности и вязкости в соответствии с табл. 6.16, обычно обеспечивает создание слоя толщиной 200...400 мкм, а двухразовая – до 800 мкм (имеется в виду толщина отвержденного покровного слоя).

На участке нанесения самовысыхающего покрытия необходимо предусматривать соответствующую вентиляционную систему для удаления образующихся токсичных и взрывоопасных паров растворителя.

Перед окраской покрытие должно быть тщательно перемешано, а при необходимости – отфильтровано.

6.6.1. Окраска кистью

С помощью кисти покрытие наносят в условиях единичного и мелкосерийного производства. Этот метод отличается простотой, обеспечивает возможность качественной окраски форм и стержней сложной конфигурации, хорошую адгезию противопригарного слоя к подложке благодаря втиранию суспензии в поры смеси.

Способность покрытия наноситься кистью прежде всего зависит от структурно-механических свойств и вязкости суспензии в момент окраски. При нанесении структура разрушается и суспензия становится менее вязкой. После снятия нагрузки (имеется в виду воздействие кисти) покрытие должно равномерно растекаться по поверхности подложки, одновременно впитываясь в смесь. Если покрытие с явно выраженными тиксотропными свойствами, то оно не распределяется по поверхности, и в слое остаются следы от кисти.

Для окраски можно использовать малярные кисти и флейцы, а также самодельные кисти из кудели (льна или пеньки). Последние обычно изготавливают с длиной волокон 200...300 мм.

Во время окраски (во избежание разрушения смеси) кисть не следует водить по одному и тому же участку формы (стержня). При создании двух или более слоев покрытия каждый последующий слой следует наносить после отверждения предыдущего.

6.6.2. Окраска распылением

Для пневматического распыления используют распылители различных конструкций. Эффективность распылителей характеризуют следующие параметры: вязкость распыляемой суспензии, расход сжатого воздуха, форма факела и размеры его отпечатка, потери наносимого материала на туманообразование.

Конструкция распылителя должна обеспечивать отдельный подвод сжатого воздуха и суспензии к распылительной головке, возможность регулирования подачи покрытия, формы и размера факела.

Сжатый воздух, подаваемый к распылителю, следует очищать от примесей (влаги, масла и др.) с помощью масловодоотделителя. С повышением давления воздуха существенно растут потери на туманообразование и ухудшаются санитарно-гигиенические условия труда.

Способность покрытий к нанесению в значительной степени зависит от потери растворителя во время распыления. Эти потери обусловлены прежде всего расстоянием между краскораспылителем и окрашиваемым объектом, а также давлением распыления.

Метод безвоздушного распыления, основанный на дроблении суспензии без участия сжатого воздуха, обычно применяют при нанесении покрытий с вязкостью менее 15 с. Аппараты для безвоздушного распыления включают распылитель и насос, обеспечивающий подачу покрытия под высоким давлением. В этом случае потери материала на туманообразование сокращаются на 20...25 %.

В процессе окраски краскораспылитель следует держать перпендикулярно к окрашиваемой поверхности на расстоянии 250...350 мм в зависимости от вязкости покрытия (чем больше вязкость, тем меньше расстояние). При этом не следует делать распылителем волнообразные, а тем более хаотичные движения, поскольку подобные траектории меняют характер отпечатка факела, в результате чего на подложку поступает разное количество наносимой суспензии и толщина покрытия становится неоднородной.

По окончании работы распылитель необходимо промыть для удаления остатков покрытия.

6.6.3. Окраска окунанием

Окунанием наносят водные покрытия на небольшие стержни сложной конфигурации преимущественно в условиях массового и серийного производства. Для осуществления данного способа необходимо использовать специальные (тиксотропные) покрытия и тщательно отработать технологию. В противном случае защитный слой будет неравномерным по высоте стержня, образуются потеки, значительные утолщения в карманах и на наклонных плоскостях. Важнейшими параметрами при окраске окунанием являются скорость погружения – подъема стержней и продолжительность их выдержки в погруженном состоянии.

При окунании во избежание переувлажнения подложки стержни следует выдерживать в суспензии не более 5 с. Положение стержней при окраске должно обеспечивать возможность свободного стекания с окрашиваемой поверхности излишков покрытия; покрытие не должно скапливаться в углублениях (карманах).

Ванну для нанесения покрытия необходимо оборудовать перемешивающим устройством. Размер ванны зависит прежде всего от размеров окрашиваемых стержней. В массовом и крупносерийном производстве стержни обычно подают с помощью непрерывного цепного конвейера, и в данном случае конструкция ванны определяется конструкцией погружающего устройства (обеспечивается либо поступательное погружение по мере движения конвейера, либо окунание при вертикальном перемещении окрашиваемого стержня).

6.6.4. Окраска методом струйного облива

Нанесение покрытий обливом практикуется в зарубежной практике литейного производства. Этот способ обычно рекомендуют для отделки крупных стержней простой конфигурации. Недостатками метода являются отсутствие возможности его применения для окрашивания стержней, имеющих карманы, неравномерность формируемого слоя и повышенный расход покрытия.

6.6.5. Окраска в электростатическом поле

Заслуживает внимания способ нанесения покрытий в электростатическом поле с использованием трибоэффекта (за рубежом известный как "Tribofol"-процесс, в России – разработанный "НИИЛИТМАШ" метод трибоокраски с применением специального покрытия ТЭС-1). В данном способе привлекает внимание прежде всего отсутствие необходимости использования в составе покрытия растворителя, высокая производительность, возможность автоматизации процесса.

Сущность указанного способа окраски заключается в электризации частиц порошка, находящегося в аэрозольном состоянии, за счет трибоэффекта и их осаждении на противоположно заряженной подложке, т.е. в данном случае используют энергию сжатого воздуха и энергию заряженных частиц. При трибоэлектрическом принципе заряд частиц происходит вследствие трения материала при движении в распылительном устройстве по трубопроводу, изготовленному из специального вещества, являющегося диэлектриком.

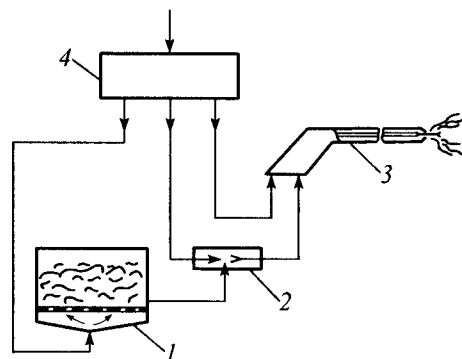


Рис. 6.11. Схема установки для нанесения порошковых противопригарных покрытий с использованием трибоэлектрического метода зарядки частиц

Для данной технологии применяют покрытия, представляющие собой порошковые многокомпонентные дисперсные системы, включающие противопригарный наполнитель, полимер, способный к электризации, и технологические добавки. В качестве полимера используют вещество, которое в случае необходимости может формировать прочную пленку при нагреве.

Наиболее важными технологическими характеристиками этих покрытий являются их склонность к псевдооживлению, электризуемость, распыляемость.

Способность к псевдооживлению и созданию "кипящего" слоя обеспечивает возможность перевода покрытия под действием сжатого воздуха в аэрозольное состояние для его подачи к распылителю.

Степень заряда частиц прежде всего зависит от размера и формы частиц, диэлектрической проницаемости порошка, удельного объемного сопротивления, от материала трубопровода распылительного устройства, скорости потока по нему аэрозоля.

Используемое для трибоокраски покрытие сохраняет заряд во время движения к окрашиваемому объекту и медленно разряжается, находясь на его поверхности. Это обеспечивается благодаря высокой степени электризации порошка и значительного удельного объемного сопротивления материала.

Для нанесения покрытия используют специальную установку (рис. 6.11), включающую бачок-дозатор 1 с днищем из пористого мате-

риала, эжектор 2, распылитель 3, узел распределения подачи воздуха 4 в бачок, эжектор и пульверизатор. Покрытие загружают в бачок-дозатор, под пористое дно которого подводят сжатый воздух, создающий "кипящий" слой порошка. С помощью эжектора аэрозоль подают к распылителю. При движении частицы покрытия заряжаются, приобретая положительный заряд (за счет трения), и после распыления оседают на противоположно заряженной подложке (на форме).

Данная технология обеспечивает формирование равномерного слоя покрытия, в том числе на труднодоступных участках формы, причем благодаря электростатическому эффекту "схватывания" покрытие имеет хорошее сцепление с подложкой и удерживается на ней даже при воздействии сжатого воздуха.

Если требуется создание прочного защитного слоя, покрытие подвергают кратковременной термообработке. В данном случае в основе формирования слоя лежит способность полимера, входящего в состав порошка, переходить в вязкотекучее состояние и сплавлять частицы материала в монолитную пленку, которая за счет адгезии сцепляется с подложкой.

Исследования НИИЛИТМАШ показали, что применение данной технологии наиболее перспективно при изготовлении сырых форм на автоматических линиях, где использование традиционных противопригарных покрытий проблематично вследствие специфики производственного процесса.

6.6.6. Отверждение покрытий

Тепловая сушка водных покрытий должна осуществляться при температуре, не вызывающей деструкцию связующего. Покрытия с органическими связующими (крахмалитом, декстрином и др.) следует сушить при 200...250 °С.

Для повышения эффективности сушки и предотвращения возможного перегрева покрытия сушильные камеры надо оборудовать вентиляционными установками (вытяжной и рециркуляционной). При этом требуется обезвреживание отходящих газов, поскольку они могут содержать вредные вещества, образующиеся в результате нагрева подложки во время сушки покрытия (например, в случае некоторых типов песчано-смоляных смесей возможно выделение фенола и формальдегида).

Чрезмерная сушка может привести к растрескиванию и разупрочнению слоя, не только из-за деструкции связующего, но и в результате по-

тери химически связанной воды, например, входящей в состав минералов.

Отверждение самовысыхающих покрытий осуществляют при выстаивании окрашенных форм (стержней), оно в значительной степени зависит от температуры и влажности окружающей среды. Отчасти это обусловлено тем, что испарение низкокипящего растворителя сопровождается охлаждением нанесенного защитного слоя и конденсацией на нем атмосферной влаги. С уменьшением температуры и ростом влажности увеличивается длительность отверждения покрытия, а вследствие возможных коагуляционных процессов в присутствии конденсата и снижение его прочности. Поэтому при выполнении окрасочных работ с применением самовысыхающих систем надо учитывать состояние воздушной среды производственного помещения.

Время твердения самотвердеющих покрытий тоже зависит от температуры и влажности окружающего воздуха, но в данном случае это время регламентируется скоростью удаления свободной влаги.

Иногда для ускорения испарения летучего растворителя или воды применяют калориферный обдув поверхности, окрашенной самовысыхающим или самотвердеющим покрытием. Однако в данном случае надо иметь в виду, что быстрое отверждение может вызвать значительные напряжения в слое и, при недостаточной пластичности пленкообразующего, образование трещин.

6.7. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЭКОНОМИКИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

По ценостным показателям покрытия относят к дорогостоящим формовочным материалам. Однако в общем материальном балансе производства эти затраты многократно окупаются благодаря повышению товарного вида литых изделий и сокращению очистных операций при финишной обработке отливок, при упрочнении поверхности форм и стержней покрытия обеспечивают возможность уменьшения припусков на механическую обработку.

Переход от водных покрытий с тепловым режимом отверждения к самовысыхающим, твердеющим при естественном проявлении, приводит к более полной реализации преимуществ прогрессивных технологических процессов изготовления стержней и форм из холоднотвердеющих смесей, обеспечивает возможность оперативного решения вопросов качества и особо актуален в связи с ростом стоимости энерго-

ресурсов. Следует отметить, что за рубежом свыше 70 % всех потребляемых противопригарных композиций составляют самовысыхающие.

Важным моментом при использовании покрытий является нормирование их расхода, обеспечивающее возможность полнее учитывать потребность производства в дорогостоящих материалах при условии получения отливок по заданной технологии установленного качества.

Расход покрытий в основном зависит от их свойств, характера обрабатываемой поверхности, метода нанесения материала и требуемой толщины защитного слоя. В табл. 6.26 приведены ориентировочные средневзвешенные нормы расхода централизованно поставляемых покрытий.

6.26. Ориентировочные средневзвешенные нормы расхода централизованно поставляемых покрытий

Марка покрытия	Нормы расхода, кг/т			
	Отливки простой конфигурации, окраска стержней		Отливки сложной конфигурации, окраска стержней и форм	
	Покрытия в состоянии поставки	Покрытия, готовые к употреблению	Покрытия в состоянии поставки	Покрытия, готовые к употреблению
Водные покрытия				
ГС-1М	4,0	7,5	7,0	14,0
КГС-1	4,5	8,5	8,0	15,5
ТС-1М	4,5	9,0	8,0	16,0
ТГС-1М	4,5	9,0	8,0	16,0
ДСК-1	5,0	9,0	9,0	17,0
ЭС-1, ЭКС-1	6,0	9,5	11,0	17,5
ЦС-1	6,5	10,0	12,0	19,0
Самовысыхающие покрытия				
ПГС-1А	8,0		14,5	
ПДС-1А	9,5		17,0	
ПТС-1А	8,0		14,5	

6.27. Источники формирования экономического эффекта от применения покрытий

Технико-экономические показатели	Изменяемые экономические показатели	Источники экономического эффекта
Качество поверхности отливок	Объем очистных работ, связанных с удалением пригара. Товарный вид отливок	Снижение трудоемкости на очистных операциях, (нормо/ч, руб.)
Размерная точность отливок	Объем механической обработки отливок	Снижение трудоемкости на операциях механической обработки отливок, (нормо/ч, руб.). Снижение амортизационных затрат (руб.)
Энергозатраты при изготовлении форм и стержней	Расход энергоресурсов (при использовании самовысыхающих покрытий взамен водных)	Экономия энергоресурсов (руб.)
Сырьевые ресурсы	Нормы расхода покрытий	Экономия затрат на приобретение покрытия (руб.)

Для наглядности в табл. 6.26 указаны нормы расхода водных покрытий как в исходном состоянии (в виде порошкообразной композиции), так и в виде суспензий, готовых к употреблению.

Следует иметь в виду, что при нормировании необходимо также учитывать организационные и технологические потери. Практика показала, что в условиях надлежащей организации производственного процесса при окраске кистью коэффициент использования покрытий составляет 0,8...0,9, а при окраске распылением 0,7...0,8.

В табл. 6.27 показаны основные источники формирования экономического эффекта от применения покрытий.

6.8. ВОЗМОЖНЫЕ ТРУДНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ПОКРЫТИЯМИ

На практике при использовании противопригарных покрытий могут возникнуть различные трудности, создающие проблемы получения качественного защитного слоя, и их причины весьма разнообразны. В табл. 6.28 приведены наиболее часто встречающиеся затруднения на разных стадиях работы с покрытиями.

6.28. Возможные трудности при работе с покрытиями и основные причины их возникновения

Трудности	Возможные причины
При разведении или приготовлении покрытия в лопастной краскомешалке наблюдается плохое перемешивание (на поверхности суспензии образуется воронка)	В мешалке отсутствуют отражающие перегородки. Недостаточная частота вращения рабочего вала мешалки. Геометрические параметры краскомешалки не обеспечивают интенсивную циркуляцию в объеме суспензии
В объеме суспензии покрытия пена и формируется пористый защитный слой	При изготовлении покрытия вводят компоненты, склонные к пенообразованию. Используют мешалку без отражающих перегородок с высокой частотой вращения рабочего вала смесителя ($> 300 \text{ мин}^{-1}$). В суспензии водного покрытия идет брожение в результате микробиологических процессов
Низкая вязкость, седиментационная устойчивость, прочность на истирание централизованно выпускаемого покрытия, разведенного до нормативной плотности	При разведении исходный концентрат (порошкообразный или паста) недостаточно перемешан и компоненты полностью не работают по назначению. Покрытие (порошкообразное) хранилось в условиях свободного попадания влаги. Истек срок хранения покрытия

Продолжение табл. 6.28

Трудности	Возможные причины
При введении растворителя (например, с целью доведения покрытия до необходимой плотности) в суспензии наблюдается коагуляция, иногда с образованием хлопьевидного осадка	Для разведения ошибочно был использован несоответствующий растворитель (например, в случае самовысыхающего покрытия – вода, водного – растворитель АПК)
Формируется толстый неравномерный покровный слой	Суспензия имеет высокую плотность и вязкость. Плохая смачиваемость или низкая пористость и малый размер пор у подложки; практически отсутствует фильтрация покрытия в смесь
Формируется тонкий покровный слой	Суспензия сильно разбавлена (имеет низкую плотность и вязкость). Перед окраской суспензия недостаточно перемешана.
Покрытие плохо смачивает смесь	Для модельной оснастки использовано разделительное покрытие, ухудшающее смачиваемость смеси. В покрытии отсутствует или недостаточное количество ПАВ
В отвержденном слое покрытия присутствуют агрегаты	Покрытие недостаточно перемешано при его изготовлении или разведении. В покрытии использован грубодисперсный наполнитель. Загрязнена краскомешалка или емкость для хранения готового покрытия. Перед окраской покрытие не отфильтровано. В процессе окраски разрушается поверхностный слой формы (стержня)
При использовании самовысыхающего покрытия вязкость суспензии с течением времени возрастает	Емкость для хранения покрытия недостаточно герметичная, и происходит потеря растворителя вследствие его испарения

Продолжение табл. 6.28

Трудности	Возможные причины
При нанесении кистью кисть оставляет следы	Используют покрытие с высокой вязкостью или с явно выраженными тиксотропными свойствами. Применяют кисть с жестким ворсом. При окраске неоднократно проводят кистью по одному и тому же участку формы (стержня)
При нанесении методом пневматического распыления формируется неравномерный слой	Используют покрытие с высокой вязкостью или с явно выраженными тиксотропными свойствами. Перед окраской покрытие не перемешано. Неотрегулировано соотношение подаваемых к распылителю покрытия и воздуха. Неравномерная подача покрытия к распылителю (нестабильное давление в сети сжатого воздуха, недостатки конструкции распылительного устройства) Большое расстояние от сопла распылителя до окрашиваемой формы (стержня). Неперпендикулярное положение распылителя относительно окрашиваемой поверхности или неправильное его перемещение в процессе окраски (волновое или хаотичное, выполняемое движением кисти, а не корпуса или самой руки)
При окраске распылением прерывистый факел, перебои подачи покрытия к распылителю	Неравномерная подача сжатого воздуха к распылителю. Наносимое покрытие на исходке или плохо перемешано, и подающий шланг отбирает суспензию из слоя осадка. Засорилось сопло распылителя

Продолжение табл. 6.28

Трудности	Возможные причины
Во время окраски распылением наблюдается значительное туманообразование и формируется тонкий слой покрытия	Повышенное давление подаваемого воздуха. Низкая вязкость суспензии. Покрытие перед окраской плохо перемешано, и подающий шланг отбрасывает суспензию из верхнего отстоявшегося слоя
При окраске стержней окунанием формируется неравномерный слой (потеки, неодинаковая толщина по высоте стержня)	Используют покрытие, не обладающее тиксотропными свойствами. Покрытие плохо смачивает подложку, малый размер пор (или низкая пористость) у стержня и практически отсутствует фильтрация суспензии в смесь. Не отработаны режимы окраски (скорость погружения и извлечения, длительность выдержки в погруженном состоянии). Неправильно выбрано положение стержня при окраске
При двухразовой окраске плохая адгезия покрытия второго слоя к слою нижележащему	Покрытие второго слоя плохо смачивает покрытие первого слоя (при использовании двух разных противопригарных композиций). Формируется толстый слой при второй окраске; суспензия имеет высокую плотность (вязкость).
При двухразовой окраске кистью во время нанесения второго слоя предыдущий слой разрушается («задирается»)	Первый слой покрытия недостаточно просушен (в случае водного покрытия) или не выдержан до полного отверждения (в случае самовысыхающего и самотвердеющего покрытий)
При тепловом отверждении слой покрытия растрескивается	Толстый слой покрытия. Растрескивается подложка. Высокая температура сушки. В сушильной камере применяют обдув форм (стержней) чрезмерной интенсивности

Продолжение табл. 6.28

Трудности	Возможные причины
Длительное время отверждения нанесенного слоя самовысыхающего или самотвердеющего покрытия	Высокая влажность и низкая температура окружающей среды. Высокое содержание влаги в формовочной (стержневой) смеси
Низкая механическая прочность слоя покрытия – пачкает при легком трении или отделяется от подложки при сдвиговых усилиях	В состав покрытия ввели недостаточное количество связующего. Слой не полностью высушен (в случае водного покрытия) или не выдержан до полного отверждения (в случае самовысыхающего и самотвердеющего покрытий)

Список литературы к гл. 1

1. **Барамбойм Н.К.** Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978. 360 с.
2. **Бетехтин А.Г.** Минералогия. М.: Госгеолыздат, 1950. 956 с.
3. **Болдин А.Н.** Теоретические основы технологии уплотнения формовочных материалов в условиях автоматизированного многоменклатурного производства. М.: Компания Спутник, 2001. 65 с.
4. **Болдырев В.В., Мамина Л.И., Козлов В.И., Лукьянова Т.А.** Применение механоактивированного скрытокристаллического графита в литейном производстве // Физическая химия и технология дисперсных порошков. Киев. 1984. С. 134–136.
5. **Васин Ю.П., Васина З.М.** Научная и инженерная классификация свойств формовочных смесей. Тр. ЧПИ, № 238. Челябинск. 1979.
6. **Горбунов Н.И.** Почвенные коллоиды. М.: Изд. АН СССР, 1957. 152 с.
7. **Григорьев Н.Н., Матвеев М.А.** Растворимое стекло. М.: Промстройиздат, 1956. 248 с.
8. **Грим Р.** Минералогия и практическое использование глин. М.: Мир, 1967. 216 с.
9. **Гуляев Б.Б., Корнюшкин О.А., Кузин А.В.** Формовочные процессы. Л.: Машиностроение, 1987. 264 с.
10. **Комиссаров В.А., Кузьмин Н.Н., Завальнюк Н.П.** Повышение связующей способности низкосортных глин // Литейное производство, 1994, № 12. С. 16.
11. **Кротова Н.А.** О склеивании и прилипанию. М.: Изд. АН СССР, 1956. 194 с.
12. **Кирюхина Т.Н., Болдин А.Н., Кузьмин Н.Н.** Мокрое обогащение бентонитового сырья // Актуальные проблемы современной науки. 2002, № 2(5). С. 302–306.
13. **Кирюхина Т.Н., Болдин А.Н., Кузьмин Н.Н.** Мокрая активация бнтонинта // Аспирант и соискатель. 2002, № 2(9). С. 158–161.
14. **Кирюхина Т.Н., Болдин А.Н., Кузьмин Н.Н.** Вода в песчано-глинистых системах // Аспирант и соискатель. 2002, № 2(9). С. 154–157.
15. **Кузьмин Н.Н., Кирюхина Т.Н., Болдин А.Н. и др.** Формовочные песочно-глинистые смеси: Монография. Брянск: БГТУ. 2002. 183 с.
16. **Кузьмин Н.Н., Комиссаров В.А., Родин В.А.** Повышение текучести глинистых суспензий // Литейное производство, 1987. № 7. С. 10–11.
17. **Мамина Л.И., Ковригина В.И., Денисов В.А., Саначева Г.С.** Электрофизический метод оценки механоактивированных формовочных материалов // Литейное производство, 1988, № 5. С. 19.
18. **Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н.** Активация минералов при измельчении. М.: Недра, 1988. 208 с.
19. **Натура Е.П., Мальцев П.М.** Ускоренное осаждение бентонитовой суспензии флокулянтами. М.: ЦИНТИ Пищепром, 1965. 19 с.
20. **Осипоз В.И.** Природа прочностных и деформационных свойств глинистых пород. М.: МГУ, 1979. 232 с.
21. **Позднев Ю.Д., Гаврилов А.С., Кузьмин В.В.** Компаундные порошки и их влияние на качество отливок // Литейное производство, 1988, № 9. С. 20–21.
22. **Ребиндер П.А.** Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. 65 с.

23. **Рекомендации** по установлению количества контролируемых показателей качества продукции МР6-30-2-80. М.: МИНХИМПРОМ, 1980. 48 с.
24. **Рязанов Я.А.** Справочник по буровым растворам. М.: Недра, 1979. 215 с.
25. **Самойлов О.Я.** Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд. АН СССР, 1957. 235 с.
26. **Сафронов В.А., Кузьмин Н.Н., Отрошенко Э.Л.** Активация формовочных материалов. М.: ВНИИТЭМР. Вып. 6. 1990. 56 с.
27. **Формовочные материалы и технология литейной формы:** Справочник / С.С. Жуковский, Г.А. Анисович, Н.И. Давыдов и др. Под общ. ред. С.С. Жуковского. М.: Машиностроение, 1993. 432 с.
28. **Фролов Ю.Г.** Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. 400 с.
29. **Ямщиков В.С., Шульгин А.И., Дремин С.А.** Очистка кварцевых песков виброакустическим воздействием // Литейное производство, 1988, № 6. С. 13–14.
30. **Boenisch D., Daume K. Formstoffe.** Formmaschinen und Formstoffprüfung zur Optimierung der Impulsverdichtung // Giesserei, 1985, № 10. С. 114–124.

Список литературы к гл. 2–4

1. **Барвинок Г.М., Корнеев В.И. и др.** Модифицирование жидкого стекла органическими реагентами // Журнал прикладной химии, 1983, № 2. С. 407–409.
2. **Борсук П.А.** Экологически чистые ХТС с улучшенной выбиваемостью // Литейное производство, 1993, № 12. С. 43.
3. **Борсук П.А., Корнеев В.И. и др.** Самотвердеющие смеси на основе алюминатного цемента и сульфитно-дрожжевой бражки // Литейное производство, 1982, № 8. С. 22–23.
4. **Борсук П.А., Лясс А.М.** Жидкие самотвердеющие смеси. М.: Машиностроение, 1979. 255 с.
5. **Бречко А.А., Великанов Г.Ф.** Формовочные и стержневые смеси с заданными свойствами. Л.: Машиностроение, 1982. 216 с.
6. **Григорьев П.Н., Матвеев М.А.** Растворимое стекло. М.: Промстройиздат, 1950. 443 с.
7. **Грим Р.** Минералогия и практическое использование глин. М.: Мир, 1967. 216 с.
8. **Данилов В.В., Корнеев В.И. и др.** Классификация добавок – регуляторов свойств жидкостекольных связующих // Журнал прикладной химии, 1987, № 2. С. 331.
9. **Дорошенко С.П., Ващенко К.И.** Наливная формовка. Киев: Вища школа, 1980, 124 с.
10. **Дорошенко С.П., Дробязко В.Н., Ващенко К.И.** Получение отливок без пригара в песчаных формах. М.: Машиностроение, 1978. 208 с.

11. Жуковский С.С. Прочность литейной формы. М.: Машиностроение, 1989. 287 с.
12. Жуковский С.С., Лясс А.М. Формы и стержни из холоднотвердеющих смесей. М.: Машиностроение, 1978. 224 с.
13. Информационные бюллетени. М.: ЗАО ИЦТМ "Металлург", 1994, № 19; 1997, № 46, 47; 1997, № 48, 49; 1997, № 56, 57; 1998, № 58, 59; 1998, № 10 (69); 1999, № 3, 4 (74, 75); 1999, № 5 (76); 1999, № 10 (81); 2001, № 1, 2 (94, 95); 2001, № 10 (103); 2001, № 11, 12 (104, 105).
14. Исаев Г.А., Милов С.В. Изготовление стержней в холодных ящиках // Литейное производство, 1997, № 4. С. 11.
15. Колпаков А.А., Покалякина Л.Ф. и др. Изготовление стержней на ОАО "ГАЗ" // Литейное производство, 1997, № 1. С. 10.
16. Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. М.: Химия, 1976. С. 47–55.
17. Кузнецов В.Г., Борсук П.А. Технологические особенности применения формовочных смесей на основе портландцемента // Литейное производство, 1981, № 1. С. 15–17.
18. Кукуй Д.М., Мыльникова Н.Д. и др. Модифицирование жидкого стекла фосфорсодержащими неорганическими полимерами // Литейное производство, 1988, № 1. С. 17–18.
19. Литейные технологии начала XXI века. М.: ИТЦМ "Металлург", 2000. С. 35, 36.
20. Лясс А.М. Быстротвердеющие формовочные смеси. М.: Машиностроение, 1965. 332 с.
21. Минченков А.В. и др. Ресурсосберегающие фосфатные связующие материалы // Литейное производство, 1995, № 4–5. С. 39–40.

22. Новожилов Ф.К., Севастьянов Н.С. Солевые литые оболочковые стержни // Литейное производство, 1968, № 1. С. 11–13.
23. Оболенцев Ф.Д., Ясюков В.В., Грозов Д.П., Телис М.Я. О применении легкоудаляемых стержней для тонкополосных отливок // Литейное производство, 1978, № 5. С. 30, 31.
24. Пономарев И.Н., Синюхин А.В., Жуковский С.С. Современные процессы изготовления стержней. Перспективы для литейного производства России // Литейное производство, 1997, № 4. С. 8–10.
25. Попов А. Изготовление стержней и форм по процессам Cold-box и Beta-set // Литейное производство, 1994, № 2. С. 22–25.
26. РТМ 2 Н83-31-84. Технологические процессы, оснастка и оборудование для изготовления стержней из песчано-смоляных холоднотвердеющих смесей. М.: ВНИИЛИТМАШ, 1984.
27. Рыжков И.В., Толстой В.С. Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом. Харьков: Вища школа, 1975. 139 с.
28. Сафронов В.А., Тепляков С.Д. и др. Жидкие отвердители бинарного состава для жидкостекольных ХТС // Литейное производство, 1989, № 7. С. 7–8.
29. Сафронов В.А., Тепляков С.Д. и др. Развитие технологических процессов изготовления форм и стержней из ХТС // Литейное производство, 1988, № 9. С. 18–19.
30. Сварика В.А. Формовочные материалы и смеси: Справочник. Киев: Техніка, 1983, 144 с.

31. Семик А.П., Артемьев В.В. Улучшение качества литья, получаемого в разовые формы со связующими материалами на основе технических лигносульфонатов. Киев: Общество "Знание УССР", 1988. 20 с.
32. Судариков А.С., Овечко Л.Т. и др. Разработка и применение самотвердеющих смесей на заводе "Станколит" // Литейное производство, 1983, № 1. С. 19–20.
33. Сычев М.М. Неорганические клеи. Л.: Химия, 1986. 152 с.
34. Тепляков С.Д. Состояние и перспективы разработки и использования жидкостекольных ХТС для изготовления стержней и форм. М.: НИИМАШ, 1984. 48 с.
35. Туркина Л.И. Новое в технологии фосфатных ХТС // Литейное производство, 1995, № 4–5. С. 32–33.
36. Туркина Л.И., Судакас Л.Г. Использование металлургического магнезита в магнийфосфатных формовочных смесях. // Литейное производство, 1986, № 6. С. 12–13.
37. Фишкин Ю.Е., Крысанов Н.В. Технология изготовления стержней в холодной оснастке (Эпокси-SO₂-процесс) // Литейное производство, 1997, № 4. С. 12.
38. Формовочные материалы и технология литейной формы: Справочник / С.С. Жуковский, Г.А. Анисович, Н.И. Давыдов и др.; Под общ. ред. С.С. Жуковского. М.: Машиностроение, 1993. 432 с.

39. Юнович Ю.М., Жуковский С.С. и др. Холоднотвердеющие смеси со связующими кислотно-основного типа // Литейное производство, 1979, № 1. С. 12–14.
40. Carey P., Lott M. Ester cured alkaline phenolic binder // Foundry Manag. and Technol., 1995, 123, № 10. С. 21–25.
41. Ellinghaus W., Löchte K. Resol-CO₂-Prozess // Cast. Plant and Technol. Int., 1996, 12, № 1. С. 12, 14, 16, 17.
42. Strezel R., Henzler K. Economisch and ecologisches Progress in Kernverarbeitung (Resol-CO₂) // Giesserei, 1999, № 6.

Список литературы к гл. 5

1. Авдокушин В.П., Сургучев Е.А. и др. Прибор для определения реологических свойств формовочных смесей // Литейное производство, 1988, №5. С. 15–16.
2. Авт. свид. СССР № 1537349, МКИ В22С 1/22, опубл. 23.01.90 (БИ, № 3).
3. Валисовский И.В., Медведев Я.И. Технологические испытания формовочных материалов. М.: Машгиз, 1963. 223 с.
4. Валисовский И.В., Чеботарев И.Е. Поровая структура формовочных смесей // Литейное производство, 1979, № 12. С. 11–13.
5. Василенко Н.Е., Корнюшкин О.А. и др. Исследование пескострельного уплотнения холоднотвердеющих смесей // Литейное производство, 1980, № 12. С. 18–19.
6. Волков О.А., Поручиков Ю.П. Усреднение состава смеси в бегунах // Изв. ВУЗов. Машиностроение, 1974, № 2. С. 142–145.
7. Гималетдинов Ш.Л., Саматов М.Б. Ультразвуковой метод определения прочности холоднотвердеющих смесей в процессе их отверждения // Вопросы теории и технологии литейных процессов, Челябинск, 1983. С. 108–113.
8. Горенбург Л.И., Гуторов А.А. и др. Контроль влажности формовочных и стержневых смесей сверхвысокочастотным методом // Литейное производство, 1978, № 8. С. 20–21.

9. Грузман В.М. Оценка адгезии смеси к поверхности модели // Литейное производство, 1975, № 10. С. 21.
10. Грузман В.М. Определение прилипаемости формовочных смесей, отверждаемых на модели // Литейное производство, 1979, № 6. С. 13–14.
11. Жуковский С.С. Прочность литейной формы, М.: Машиностроение, 1989.
12. Жуковский С.С., Лясс А.М. Формы и стержни из холоднотвердеющих смесей, М.: Машиностроение, 1978. С. 128–137.
13. Иванов А.А., Ромашкин В.Н. Упрочнение жидкостекольных смесей и внутренние напряжения в связующих // Литейное производство, 1984, № 7. С. 13–14.
14. Илларионов И.Е., Замрий Г.А. и др. Свойства ХТС на основе фосфатных связующих при высокой температуре // Литейное производство, 1988, № 1. С. 11–13.
15. Исаева И.М., Магрилова И.М. и др. Оценка противопопригарных свойств литейных материалов и крепителей // Литейное производство, 1974, № 1. С. 33–34.
16. Колтунов С.И., Кузовков В.К. и др. Оценка текучести смеси для пескодувно-пескостроительного процесса // Литейное производство, 1989, № 11. С. 6.
17. Кремнев Л.А., Магрилова И.М. и др. Исследование структуры формовочных смесей // Литейное производство, 1971, № 9. С. 39.
18. Лебедихин А.В., Машков Ю.С. и др. Исследование размыва литниковых систем методом стабильных индикаторов // Литейное производство, 1978, № 6. С. 23–24.

19. **Ляпкин А.А., Чуракова Н.С. и др.** Токсичные вещества в твердых отходах литейного производства // Литейное производство, 1984, № 10. С. 35–36.
20. **Пашкеев И.Ю., Шадрин Е.А. и др.** Исследование окислительной способности газовой среды литейных форм методом ЭДС // Литейное производство, 1979, № 4. С. 15–16.
21. **Пешков В.Б.** Определение качества перемешивания жидкостекольных смесей // Литейное производство, 1984, № 7. С. 32.
22. **Пикман Р.Г., Тухин Э.Х. и др.** Предотвращение газовых дефектов в отливках // Литейное производство, 1979, № 7. С. 23–25.
23. **Плотников Н.Р., Васеничев В.П.** Деформации и точность литейной формы // Литейное производство, 1986, № 4. С. 14–15.
24. **Поплавский В.И.** Определение качества смешивания песчано-смоляных смесей // Литейное производство, 1980, № 2. С. 23–24.
25. **Серебро В.С.** Исследование размыва поверхности формы при заливке // Литейное производство, 1978, № 7. С. 4–5.
26. **Сизова Г.М., Кияшко А.В. и др.** Исследование газов, выделяющихся при нагревании карбамидно-фурановой и фенол-карбамидно-фурановой смол // Литейное производство, 1975, № 4. С. 20.
27. **Харьков М.И., Абашев В.К. и др.** Влияние атмосферы формы на качество стальных отливок при использовании синтетических смол // Литейное производство, 1978, № 7. С. 13–15.
28. **Худокормов Д.Н., Дмитрович А.М. и др.** Оценка однородности формовочных смесей // Литейное производство, 1973, № 5. С. 18–19.
29. **Яшин П.С., Сульменев В.С. и др.** Исследование податливости формовочных смесей // Литейное производство, 1978, № 11. С. 15–16.

30. **AlonsoBaquero A.** Contenido de aqua de una arend de moldeo // Fundition, 1986, 32, № 9–10. С. 12–14.
31. **Barnabe M., Hubert P., Lion C.** Observations syr les proprietes et resines furanniques // Fonderie, 1971, № 302. С. 209–229.
32. **Bernd F.** Mixsers for preparation core sands // CP + T: Cast. Plant and Technol, 1995, 11, № 4. С. 10–12, 14–17.
33. **Berka I.** Slevarensky prach, progresivni technica mereni a individualni ochrana // Slevarenstvi, 1982, 30, № 7. С. 298–299.
34. **Eftax D.S.P.** Air sampling for organic binger system emissions // Modern Casting, 1980, 70, № 9. С. 49–53.
35. **Horacek M., Krcmar V., Svihaiek A.** Moznosti zistovani prubehu vytvrozovani formovacich smesi s vodnim sklem elektrotzykálnimi metodami // Slevarenstvi, 1984, 32, № 1. С. 2–5.
36. **Jelinek P.** Telepha vodivost formovacich smesi pouzivanych pri vyrobe forem a sader masivnich ocelovych odeitku // Slevarenstvi, 1982, 30, № 8. С. 325–331.
37. **Kalab P., Liedermann K. и др.** Ziist'ovani rychlosti vyturzovani slevarenskych pryskyrichnych smesi elektrickou metodou // Slevarenstvi, 1971, 19, № 2. С. 50–53.
38. **Kavicka F., Hlousek J.** Porovnaní termodynamických vlastností tří formovacích směsí vypočtem // Slevarenstvi, 1979, 27, № 8. С. 334–336.
39. **Luo A., Youdelis W.V., Wang Wenging.** Measurement of thermal properties for sand molds – a heart balance approach // Canad. Met. Quart, 1992, 31, № 1. С. 73–77.

40. **Mikulczynski D.** Ocena sprezywstvch wlasciowosci mas formierskich metoda ultradzwiekowa // Pr. Komis. met.-odlewn. PAN. Krakowie Met., 1986, № 34. С. 7–17.

41. **Moore J.J., Mason R.** An examination of the gas evolution characteristics of various synthetic core binders // Brit. Foundryman, 1981, 74, № 9. С. 189–195.

42. **Narayana K.L., Roshan H.** Thermal aspects during investing in shell moulds // Aluminium, 1978, 54, № 11. С. 98–99.

43. **Orth H., Nisi D.** Staubmessungen in einer Eisengiesserei // Giesserei, 1980, 67, № 3. С. 62–67.

44. **Poyet P., Elsen F., Bollinger E.** Etude des phenomenes de degradation des materiaux de moulage au contact de l'acier liquide // Hommes et fonderie, 1986, № 170. С. 9–17.

45. **Rentschler R.G., Draper A.B., Small M.** Determination of nitrogen in reclaimed system sands using a modified kieldahl procedure // Trans. Amer. Foundrymen's Soc., Vol. 85, Proc. 81th Annu. Meet., 1977, Des Plaines. Ill., 1977. С. 203–208.

46. **Rusin K., Macasek I.** Elektricka metodia minimalniho proudu pro presnou kontrolu tepelne konverze formovacich smesi // Slevarenstvi, 1974, 22, № 3–4. С. 156–162.

47. **Samsonowicz Z.** Urzadzenie do pomiaru przepuszczalnosci mas formierskich w wysokies temperaturze // Пат. ПНР № 130924, МКИ G01N 25/02, дата опубл. 30.06.86.

48. **Samsonowicz Z., Mikulczynski T.** Ultrazvukove mereni nekterych vlastnosti formovaci smesi // Slevarenstvi, 1986, 34, № 5. С. 202–204.

49. **Scott W.D., Bates C.E., James R.H.** Chemical emissions from foundry molds // Modern Casting, 1980, 70, № 9. С. 49–53.

50. **Scott W.D., Bates C.E., James R.H.** Chemical emissions from foundry molds // Trans. Amer. Foundrymen's Soc., Vol. 94, Proc. 90th Annu. Meet., May 11–15, 1986, Des Plaines. 1986. С. 719–724.

51. **Winterhalter J., Wörmann H.** Verfahren und Vorrichtung zur quantitativen Bestimmung von Geanzkohlenstoff. Verein zur Förderung der Giesserei – Industrie // Заявка ФРГ № 3122414, МКИ G01N 25/00, G01N 33/20, дата публ. 01.06.83.

52. **Ziedler G., Staufenbiel R.** Kohlenstoffmonoxyd als leitende Komponente von Giftgasgemischungen // Giesserei Forschung, 1989, 41, № 2. С. 66–76.

Список литературы к гл. 6

1. **Валисовский И.В.** Пригар на отливках. М.: Машиностроение, 1982. 192 с.
2. **Воюцкий С.С.** Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.
3. **Дорошенко С.П., Дробязко В.Н., Ващенко К.И.** Получение отливок без пригара в песчаных формах. М.: Машиностроение, 1978. 208 с.
4. **Дринберг С.А., Ицко Э.Ф.** Растворители для лакокрасочных материалов: Справочное пособие. Л.: Химия, 1988. 208 с.
5. **Карякина М.И.** Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1988. 272 с.
6. **Медведев Я.И., Валисовский И.В.** Технологические испытания формовочных материалов. М.: Машиностроение, 1973. 312 с.
7. **Слемзин Б.В.** и др. Зарядка порошковых полимерных композиций с помощью трибоэлектрического эффекта // Приборы и системы управления, 1980, № 9. С. 36–37.
8. **Стренк Ф.** Перемешивание и аппараты с мешалками: Пер. с польск. / Под ред. Шупляка И.А. Л.: Химия, 1975, 384 с.
9. **Яковлев А.Д.** Порошковые краски. Л.: Химия, 1987. 216 с.

Справочное издание

**Болдин Александр Николаевич, Давыдов Николай Иванович,
Жуковский Сергей Семенович, Кирюхина Татьяна Николаевна,
Кузьмин Николай Николаевич, Тепляков Сергей Дмитриевич,
Яковлев Анатолий Иванович**

**ЛИТЕЙНЫЕ ФОРМОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ФОРМОВОЧНЫЕ, СТЕРЖНЕВЫЕ СМЕСИ
И ПОКРЫТИЯ**

Лицензия ИД № 05672 от 22.08.2001

Редактор *Т.С. Грачева*
Художественный редактор *Т.Н. Погорелова*
Технический редактор *Г.Ю. Корабельникова*
Корректор *Т.В. Парайская*

Сдано в набор 22.03.2006 г. Подписано в печать 02.08.2006 г.
Формат 60 × 88 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 31,36. Уч.-изд. л. 31,7.
Тираж 2000 экз. Заказ 4064

Ордена Трудового Красного Знамени ОАО "Издательство "Машиностроение",
107076, Москва, Стромьинский пер., 4

Оригинал-макет изготовлен в ООО "Издательство "Машиностроение-1"

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленного оригинал-макета в ГУП ППП "Типография "Наука" РАН,
121099, Москва, Шубинский пер., 6